

THESE  
présentée  
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
pour obtenir  
le diplôme de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE  
de CATALYSE  
par

Jean-Pierre JAMEY  
Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.  
Licencié ès Sciences

---

ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN TRAITEMENT ANODIQUE SUR L'ACTIVITE  
CATALYTIQUE ET LES PROPRIETES SUPERFICIELLES DU NICKEL RANEY

---

Soutenue le 9 juillet 1964 devant la Commission d'examen :

|               |            |
|---------------|------------|
| MM. M. PRETTE | Président  |
| S. TEICHNER   | Examineurs |
| Y. TRAMBOUZE  |            |



THESE  
présentée  
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon  
pour obtenir  
le diplôme de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE  
de CATALYSE  
par

Jean-Pierre JAMEY  
Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.  
Licencié ès Sciences

---

ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN TRAITEMENT ANODIQUE SUR L'ACTIVITE  
CATALYTIQUE ET LES PROPRIETES SUPERFICIELLES DU NICKEL RANEY

---

Soutenue le 9 juillet 1964 devant la Commission d'examen :

|                |            |
|----------------|------------|
| MM. M. PRETTRE | Président  |
| S. TEICHNER    | Examineurs |
| Y. TRAMBOUZE   |            |



Doyens honoraires

MM.LONGCHAMBON

MM.MOUSSA

DOUIN

GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM.LOCQUIN

MM.JAFFARD

de LARAMBERGUE

DOUIN

SOLLAUD

EYRAUD Henri

MENTZER

DEJARDIN

MOUSSA

VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M.MESNARD

M. BOIDIN

Professeurs

|                |                                       |                   |                       |
|----------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| MM.LONGCHAMBON | Minéralogie                           | MM.EYRAUD Charles | Chimie-Phys. appl.    |
| PRETTRE        | Chimie industrielle                   | SARAZIN           | Physique nucléaire    |
| COURTY         | Chimie-Physique                       | BOIDIN            | Microbiologie et myc. |
| KUHNER         | Botanique                             | PERES             | Physiologie           |
| MALECOT        | Mécanique rationnelle<br>et appliquée | MESNARD           | Electronique          |
| PARIS          | Chimie minérale                       | GRANDMONTAGNE     | Physique              |
| AUMERAS        | Chimie                                | BOUTILLIER        | Minéralogie           |
| COLONGE        | Chimie organique                      | LAFOUCRIERE       | Physique nucléaire    |
| JANIN          | Physique générale                     | DREUX             | Chimie organique      |
| FLANDRIN       | Géologie appliquée                    | TEICHNER          | Chimie industrielle   |
| BERNARD        | Physique industrielle                 | PAVANSdeCECCATTY  | Zoologie              |
| DUFAY Jean     | Astronomie                            | MERLIN            | Chimie analytique     |
| NIGON          | Zoologie expérimentale                | DUFAY Maurice     | Physique de l'atm.    |
| GAUTHIER Henri | Géologie générale                     | FRAISSE           | Mathématiques         |
| WAUTIER        | Zoologie                              | LUBET             | Physiologie           |
| CHOPIN         | Chimie biologique                     | PHILBERT          | Physique nucléaire    |
| CUEILLERON     | Chimie                                | COHEN-ADAD        | Chimie                |
| BRACONNIER     | Calcul diff. et intégral              |                   |                       |





|                 |                       |               |                    |
|-----------------|-----------------------|---------------|--------------------|
| MM. DAVID Louis | Géologie générale     | MM. DEPRAZ    | Physique nucléaire |
| CHANEL          | Psychophysiology      | GAUTHIER Jean | Chimie             |
| MAURY           | éthodes Mathématiques |               |                    |
|                 | de la Physique        |               |                    |

Professeurs sans chaire

|               |                        |                |                   |
|---------------|------------------------|----------------|-------------------|
| MM. GAUME     | Physique               | Mlle MAITROT   | Physique          |
| BERON         | Mathématiques          | MM. GEVIN      | Géologie générale |
| LAFORGUE      | Physique               | PONASSE        | Mathématiques     |
| LEGAY         | Zoologie expérimentale | d'INCAN        | Physique          |
|               | S.P.C.N.               | LEFEBVRE       | Mathématiques     |
| UZAN          | Physique S.P.C.N.      | PERNET         | Mathématiques     |
| CHENEVOY      | Géologie appliquée     | CHERY          | Physique          |
| GINET         | Zoologie               | BERGEON        | Physique C.S.U.   |
| ASCH          | Physique               | Mlle GAUTHERON | Chimie biologique |
| MICHEL Pierre | Minéralogie            |                |                   |
| DUCET         | Biologie végétale      |                |                   |

Maîtres de Conférences

|                 |                       |                    |                      |
|-----------------|-----------------------|--------------------|----------------------|
| Mme ERICSON     | Physique générale     | MM. MICHEL Georges | Biochimie            |
| MM. MARTEL      | Mécanique             | LEBRETON           | Biologie végétale    |
| MATHIEU         | Mécanique des Fluides | DAVID Jean         | Biologie animale     |
| ERBEIA          | Physique              | TOUSSET            | Chimie propédeutique |
| DESCOTES        | Chimie organique      | FEUVRAIS           | Physique Electricité |
| PICARD Philippe | Mathématiques         | PICARD Claude      | Mathématiques        |
| LEMOIGNE        | Botanique             | SCHMITT            | Physique M.P.C.      |
| DEMARCO         | Géologie générale     |                    |                      |

Maître de Conférences adjoint

|            |        |
|------------|--------|
| M. PIERRON | Chimie |
|------------|--------|

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



### AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a dirigé notre étude et pris une part importante dans son orientation ainsi que dans l'interprétation des résultats obtenus.

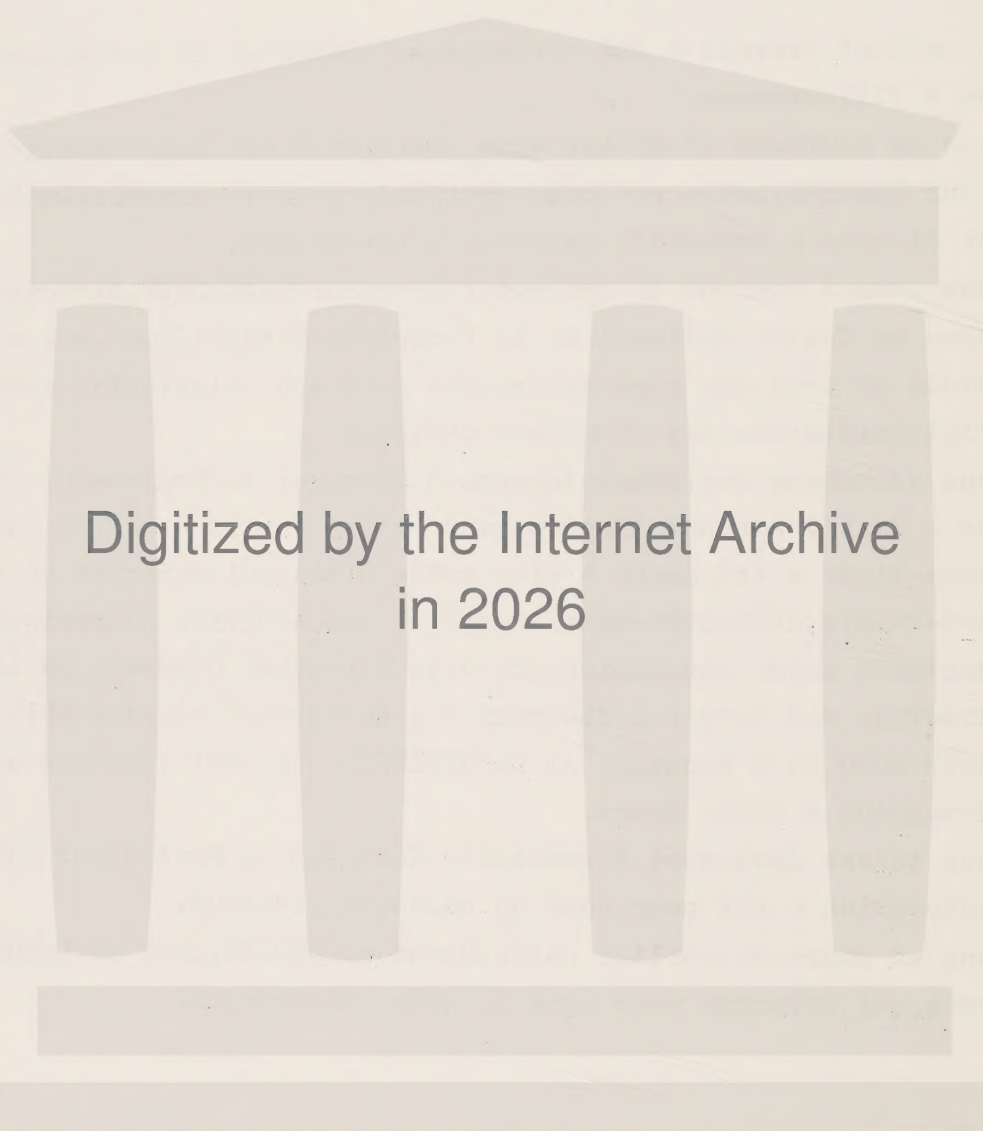
Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur TEICHNER qui nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a été menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous exprimons notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société, à la Direction des Services Centraux des Recherches et plus particulièrement à Monsieur LONG et à Monsieur de LACHEISSERIE qui ont témoigné une bienveillante attention à notre égard.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur DREUX, dont la collaboration a été pour nous un concours précieux.

Nous ne saurions oublier enfin, Monsieur URBAIN, chef du Laboratoire d'Analyses, qui effectua pour nous de nombreux dosages.

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554209\\_0044](https://archive.org/details/IA41554209_0044)

## INTRODUCTION

Les catalyseurs au nickel, encore inconnus au siècle dernier, virent le jour grâce aux travaux de SABATIER(I) qui discerna leur immense champ d'application aussi bien sur le plan scientifique que sur celui des réalisations techniques.

Les alliages de nickel et de certains éléments qui peuvent être dissous sélectivement tels que l'aluminium, le silicium, le magnésium et le zinc, sont susceptibles de donner, dans des conditions bien définies, des catalyseurs au nickel d'une très grande activité.

Parmi ceux-ci figure le nickel Raney.

### I- PREPARATION DU NICKEL RANEY

Le nickel Raney dont la connaissance exacte est encore loin d'être acquise, date de 1925. Sa découverte revient à l'américain Murray RANEY, qui dans ses premiers essais, attaque un alliage Ni-Si par une lessive de soude(2). Puis il prend l'alliage Ni-Al(3), aisément pulvérisable, ce qui facilite son emploi. Il étend son procédé de fabrication au fer, cobalt et cuivre Raney(4), tout en reconnaissant la supériorité de l'alliage au nickel.

Divers brevets étrangers sont pris à la même époque (5),(6),(7).

Depuis, de nombreux perfectionnements furent réalisés en vue de rechercher l'activité maximale du nickel Raney.

C'est ainsi qu'apparurent les catalyseurs suivants:

- W<sub>I</sub> d'ADKINS et COVERT (8), caractérisé par une attaque à la soude très poussée
- W<sub>2</sub> de MOZINGO (9), W<sub>3</sub> (10), W<sub>4</sub> (10), et W<sub>5</sub> (10) d'ADKINS et PAVLIC, se différenciant par les températures d'attaque de l'alliage
- W<sub>6</sub> d'ADKINS et BILLICA (11), obtenu par attaque à 50°C de l'alliage et lavé à l'eau sous pression d'hydrogène
- W<sub>7</sub> des mêmes auteurs (11), lavé uniquement à l'alcool, alcalin par conséquent.



D'autres alliages furent utilisés pour cette préparation. C'est ainsi que PATTISON et DEGERING (I2) sont partis d'un alliage Ni-Mg et trouvèrent une activité du même ordre que celle du  $W_4$  et deux fois plus grande que celle du  $W_2$ .

PAUL (I3) a employé des alliages de Ni, Al et Co ou Cr ou Mo.

CSÜROS et PETRO (I4) firent quelques essais sur des alliages de Ni-Al-Co et Al-Ni-Cr.

Dans tous ces procédés de fabrication du Ni Raney, le principe est le même: il consiste à allier le nickel, métal catalytiquement actif, avec un ou plusieurs autres éléments plus négatifs dans la série électrochimique des potentiels, puis à dissoudre sélectivement les éléments alliés de cet alliage dit alliage Raney. La plupart du temps, on choisit des éléments qui peuvent être dissous sélectivement à l'aide d'une solution alcaline, c'est le cas de l'aluminium.

Récemment est paru un brevet utilisant une méthode électrochimique de préparation du catalyseur (I5). Dans ce procédé, le potentiel des matières premières sous forme de poudre ou de produits façonnés, pendant leur préparation par dissolution sélective des éléments alliés inactifs, de préférence en solution alcaline, est maintenu plus positif que le potentiel réversible de l'hydrogène dans la solution d'activation. Ainsi est éliminée la température élevée, impliquée dans les méthodes non électrochimiques et nécessaire pour solubiliser le métal inactif.

## II- TENEUR EN HYDROGENE DU NICKEL RANEY , METHODE DE DETERMINATION ET NATURE DE LA LIAISON HYDROGENE - METAL

L'activité du nickel Raney dépend de sa teneur en hydrogène. C'est l'hydrogène qui est responsable d'une plus ou moins grande réactivité du catalyseur vis à vis de telle substance à hydrogéner. De nombreuses estimations de sa teneur ont été faites, malheureusement les résultats varient selon les méthodes utilisées. Le tableau I donne les principales conceptions exprimées depuis le début de ce siècle .

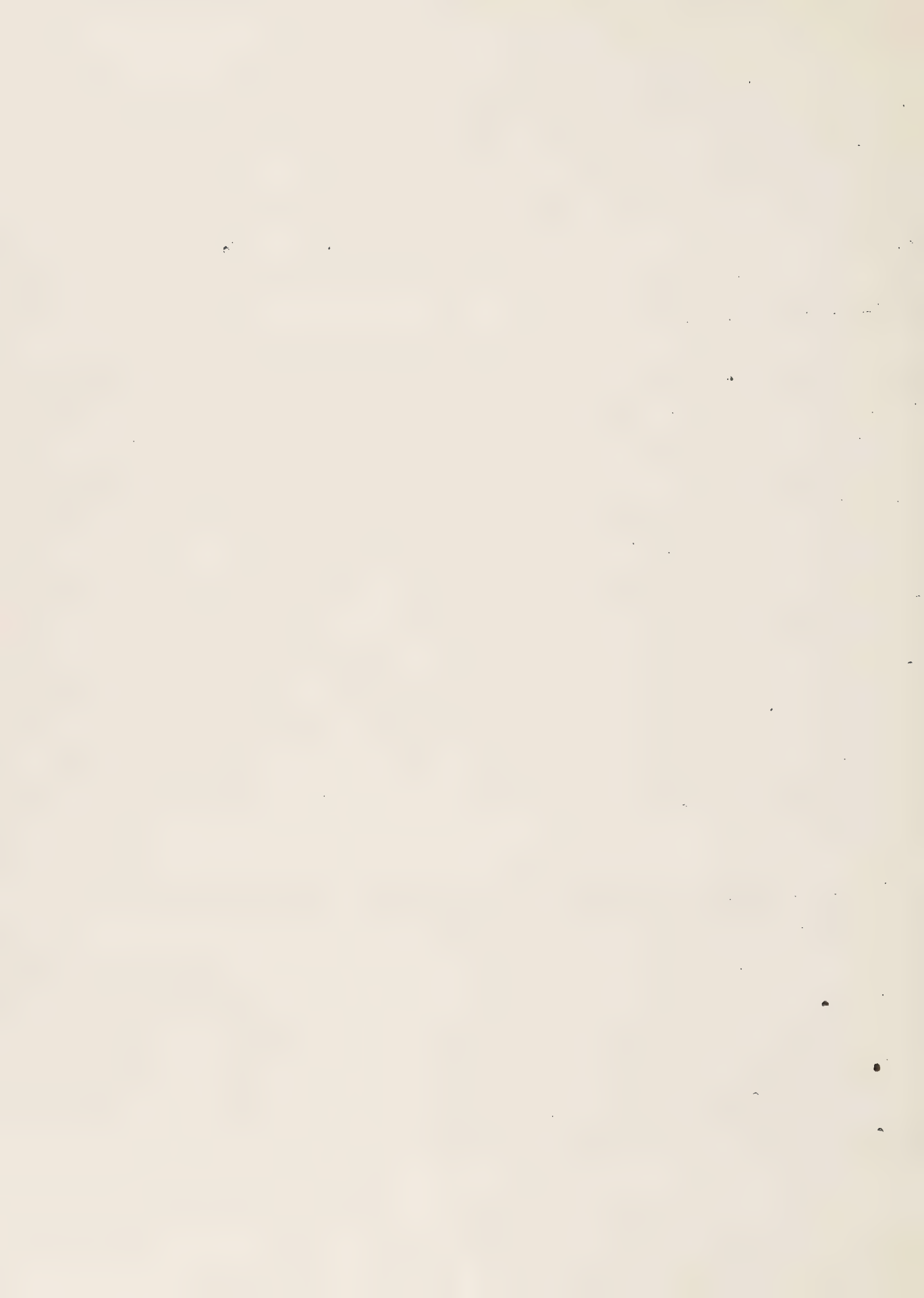


TABLEAU I

| Auteur                                 | Méthode de détermination                                                                                                                              | Liaison nickel-hydrogène                                                                              | Teneur en hydrogène $\text{cm}^3/\text{g}$ de cata. |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| BOUGAULT<br>CATTELAINE(16)<br>CHABRIER | Hydrogénation de composés organiques en absence d' $\text{H}_2$ gazeux                                                                                | Hydrure de nickel ou nickel contenant de l'hydrure de nickel                                          | I40                                                 |
| FREIDLIN(17)                           | Hydrogénation de composés organiques en absence d' $\text{H}_2$ gazeux                                                                                | Nickel avec de l'hydrogène adsorbé et dissous                                                         | 22 (ads.)<br>76 (dissous)                           |
| SOKOLSKII<br>BEZVERKHOVA<br>(18)       | Hydrogénation de composés organiques en absence d' $\text{H}_2$ gazeux, avec mesure potentiométrique de la variation de concentration de $\text{H}_2$ | Nickel avec de l'hydrogène absorbé et adsorbé                                                         | 23 (ads.)<br>67 (abs.)                              |
| CSUROS<br>PETRO (19)                   | Hydrogénation de composés organiques en absence d' $\text{H}_2$ gazeux                                                                                |                                                                                                       | Entre I30 et 220 suivant préparation                |
| RANEY (20)                             | Pesée du catalyseur, avant et après chauffage à haute température                                                                                     | Hydrure de nickel: $\text{NiH}_2$                                                                     | 380                                                 |
| MOZINGO(21)                            | Détermination volumétrique par chauffage d'une suspension de nickel Raney dans une pâte de butylphthalate à $250^\circ\text{C}$                       |                                                                                                       | Entre 43 et 115 suivant préparation                 |
| SMITH<br>CHADWELL(22)<br>KIRSLIS       | Détermination volumétrique de la quantité d'hydrogène dégagé par chauffage à haute température                                                        | La surface du catalyseur est activée par l'hydrogène adsorbé; l'hydrogène est dans un état métastable | Entre 92 et 157 suivant préparation                 |
| KOKES (23)<br>EMETT                    | Détermination volumétrique de l'hydrogène par chauffage à haute température                                                                           | Liaison de l'hydrogène avec bande "d" de Ni. Légère quantité $\text{H}_2$ ads. ou dissous             | Entre 40 et 100 suivant préparation                 |
| VANDAEL(24)                            | Oxydation du nickel Raney par $\text{KMnO}_4$                                                                                                         | Hydrure de nickel $\text{NiH}_2$                                                                      | 380                                                 |



Citons encore quelques travaux parus ces dernières années.

MOREAU (25) oxydant sélectivement l'hydrogène par un mélange d'oxygène et d'azote, met en évidence deux formes d'hydrogène dans le nickel Raney : une forme extérieure, déplaçable facilement, qui serait adsorbée à la surface des cristallites, et une autre forme existant à l'intérieur de ceux-ci. Selon cet auteur, la quantité de gaz chimisorbé est de l'ordre de  $85 \text{ cm}^3/\text{g}$ , celle située à l'intérieur des cristallites étant de  $55 \text{ cm}^3/\text{g}$  environ.

KAGAN (26) pense que l'hydrogène forme à la surface du nickel un composé non stoechiométrique à caractère ionique négatif partiel, lui-même protégé par d'autres couches d'hydrogène ionique et moléculaire. Cet auteur utilise une méthode électrochimique pour déterminer la teneur en hydrogène du nickel Raney : il trouve  $120 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour les essais de plus d'un gramme de catalyseur et une quantité supérieure pour les essais de moins d'un gramme, ce qui nous montre le rôle capital joué par la masse de catalyseur dans tous ces résultats.

Pour MARS, SCHOLTEN et ZWIETERING (27), l'hydrogène chassé par chauffage du catalyseur résulterait de la réaction entre l'aluminium et l'eau liée à l'alumine ou présente dans les essais. Seule une quantité relativement petite serait due à la désorption d'hydrogène chimisorbé à la surface.

Ce résultat est confirmé par TARAMA, KUBOMATSU et KISHIDA (28).

Enfin MENARD, TRAMBOUZE et PRETTE (29) trouvent  $120 \text{ cm}^3/\text{g}$  en réalisant la désorption par oxydation anodique de l'hydrogène fixé sur le nickel.

Le nickel Raney leur apparaît comme une solution solide d'insertion de la forme  $(\text{H}^+ - \text{Ni}^-)$  dans laquelle les atomes d'hydrogène jouent le même rôle que ceux d'aluminium éliminés par attaque sodique.

L'hydrogène agirait comme donneur d'électrons vis à vis de la couche "d" du nickel et se trouverait partiellement sous forme de protons, inactifs dans les réactions d'hydrogénation.

### III- LE NICKEL RANEY EN TANT QU' ELECTRODE A HYDROGENE

AUBRY (30) a montré que le nickel Raney se comporte comme une électrode à hydrogène réversible, que ce soit sous atmosphère d'azote ou d'hydrogène et même sous pression d'hydrogène. Cette propriété est valable dans un domaine de pH compris entre 4 et 14. Au-dessous de pH 4, le potentiel du nickel Raney tend plus ou moins vite vers le potentiel normal du nickel, d'autant plus que la solution s'enrichit en



ions  $Ni^{++}$  et que le métal subit une attaque très visible.

Puisque le nickel Raney peut être considéré comme un réservoir d'hydrogène, il est donc possible de suivre potentiométriquement les variations de concentration de l'hydrogène contenu dans le catalyseur.

Ainsi PILKUHN et WINSEL (31) ont étudié le système  $Ni$  Raney/ $H_2$  selon deux méthodes:

d'abord en suivant l'adsorption de l'hydrogène en phase gazeuse, puis en réalisant l'étude électrochimique en phase liquide. Ils utilisèrent dans ce dernier cas une électrode catalytique à double squelette renfermant la poudre Raney pressée dans un squelette de nickel carbonyle.

De même, SOKOLSKII et CHMONINA (32) ont étudié, d'une part la cinétique de la réaction d'après la vitesse de consommation de l'hydrogène, d'autre part le potentiel du catalyseur par rapport à l'électrode au calomel décinormal.

Selon FORKER (33), les méthodes électrochimiques permettent d'avoir des renseignements sur la nature des processus élémentaires d'une réaction catalytique et sur la nature et la concentration des produits intermédiaires adsorbés à la surface du catalyseur.

Enfin, BOUTRY, BLOCH et BALACEANU (34) utilisant une technique analogue à celle de SOKOLSKII, ont montré qu'un catalyseur en suspension dans un électrolyte en présence d'un collecteur conducteur, constituait une électrode présentant toutes les propriétés et utilisations des électrodes compactes classiques.

#### IV- TENEUR EN HYDROGENE ET ACTIVITE CATALYTIQUE

Nombreux sont les auteurs qui ont cherché à relier ces deux facteurs.

Pour SMITH et ses collaborateurs (22), l'activité du nickel Raney, dans l'hydrogénation du benzène à  $80^\circ C$ , est proportionnelle à la quantité d'hydrogène adsorbé sur le catalyseur. La perte d'activité catalytique, lorsque tout l'hydrogène a été déplacé, a été observée aussi par FREIDLIN et ZIMINOVA (17).

Quant à KOKES et EMMETT (35), ils trouvent que l'activité du nickel décroît puis croît quand augmente la quantité d'hydrogène contenu dans le catalyseur, ceci dans l'hydrogénation de l'éthylène et la conversion du para-hydrogène.

Selon TAYA, MASAKI et YAMANAKA (36), de petites additions d'alumine augmentent considérablement l'activité du nickel réduit. Les



catalyseurs les plus actifs sont caractérisés par un rapport Ni / Al variant de 97 / 3 à 90 / 10 . Ces auteurs ont remarqué que ce sont justement ceux-ci qui contiennent le plus grand volume d'hydrogène adsorbé.

CSUROS et PETRO (19, 37) notent un maximum d'activité pour une certaine quantité d'hydrogène contenu dans le catalyseur.

Enfin MENARD, TRAMBOUZE et PRETTE (29), PILKUHN et WINSEL(31), TOUPITSIN et TBERBOBSKI (38) ont remarqué un accroissement de l'activité du nickel Raney lorsqu'une partie de l'hydrogène est chassée de la surface du catalyseur: ils placent la poudre à l'anode d'un électrolyseur à soude , la fin de l'essai étant déterminée par le dégagement de bulles d'oxygène à cette même électrode .

#### V- AMALGAMATION DU NICKEL RANEY

AUBRY (30) explique l'amalgamation du nickel Raney par la présence de ce troisième partenaire indispensable qu'est l'hydrogène. Au contraire , le nickel ordinaire et le nickel Raney qui a été oxydé par le nitrite de soude par exemple , ne s'amalgament pas car il existe d'après cet auteur , un film d'oxyde à la surface du métal qui n'est alors pas "mouillé" par le mercure.

Quant à MOREAU (25) , il pense que le nickel Raney peut à la fois contenir de l'hydrogène et ne plus s'amalgamer au mercure . Cette action n'intéresse alors que l'hydrogène extérieur et non l'hydrogène adsorbé assez profondément dans les petits pores du catalyseur.

-----

Le présent travail , qui fait suite à celui de MENARD (39), a pour but de préciser d'une part le mécanisme par lequel l'oxydation anodique du nickel Raney exalte l'activité , d'autre part quelques propriétés superficielles de ce catalyseur .



## CHAPITRE I

### PREPARATION, METHODE D' ACTIVATION ET TESTS D'ACTIVITE

#### DU NICKEL RANEY

##### I- PREPARATION DU CATALYSEUR

L'alliage Ni-Al utilisé pour la préparation du nickel Raney provient de l'usine de Pomblières de la Société d'Electro-Chimie d'Ugine. Sa composition est la suivante:

Ni : 48 %

Al : 49 %

Fe : 3 %

Le Fer intervient ici pour rendre l'alliage plus cassant , donc plus facile à broyer.

L'attaque de l'alliage est faite selon la méthode décrite par MENARD (39) : l'alliage est ajouté progressivement dans un ballon contenant de la soude à 250 g/l que l'on refroidit sous courant d'eau froide. La réaction terminée , la solution est amenée peu à peu à ébullition , qui est maintenue deux heures. Après décantation et lavage avec de la soude 2N bouillante , l'attaque est reprise par de la soude concentrée (250 g/l). De nouveau , plusieurs décantations et lavages sont faits avec de la soude 2N . Le nickel ainsi obtenu est conservé en solution normale de soude.

Le prélèvement du nickel Raney est délicat car il renferme une quantité importante d'hydrogène qui le rend pyrophorique. Aussi n'est-il pas possible de le manipuler à l'air libre. Or, comme nous le verrons par la suite , il est absolument nécessaire de traiter des poids sensiblement égaux de catalyseur si l'on veut avoir des résultats cohérents. Nous avons mis au point un procédé pratique analogue à celui décrit par KAGAN. Nous nous basons sur le volume occupé par un échantillon de catalyseur dans une éprouvette remplie d'eau. Les traitements électrochimiques modifiant la composition du nickel Raney , les étalonnages doivent être refaits dans chaque cas .



## II- METHODE D'ACTIVATION

Nous avons utilisé successivement trois types de cellule d'électrolyse (figure I) que nous numérotions pour simplifier :

- Cellule 1 : c'est celle décrite par MENARD et TRAMBOUZE (29): le nickel Raney est placé sur l'anode de la cellule remplie de soude 3N . Nous mesurons le potentiel par rapport à une électrode au calomel saturé, à l'aide d'un millivoltmètre électronique. L'électrode de référence plonge dans la contre-burette de l'appareil.
- Cellule 2 : c'est une cellule à compartiments anodique et cathodique séparés. L'électrode au calomel plonge dans le compartiment anodique et est placée le plus près possible de la couche de catalyseur.
- Cellule 3 : la cathode de cette cellule est un disque de platine découpé en son milieu pour permettre le passage de l'électrode au calomel. Cette dernière est appliquée contre un verre fritté directement posé sur le catalyseur.

## III- TESTS D'ACTIVITE

Deux appareils sont utilisés dans cette étude , basés sur des principes différents.

-Le premier est le plus pratique: nous mesurons directement les volumes d'hydrogène consommés au cours de la réaction. Il est dérivé de l'appareil de J.W. TOWERS(40). Il comprend (figure 2):

- .un flacon de garde(a) contenant de la glycérine
- .un ensemble de deux burettes et contre-burettes (b) et (b') contenant de l'eau ; d'une capacité respective de 100 et 500 cm<sup>3</sup>
- .un manomètre à air libre (c) pour déterminer très rapidement la pression à laquelle on opère
- .la cellule d'hydrogénation(d) contenant le réactif et pourvue d'un système d'agitation.

Une rampe en verre relie les différentes pièces énumérées. Le rôle des contre-burettes est de maintenir une légère surpression dans l'appareil. Nous définissons alors l'activité pratique  $t_{I/2}$  comme le temps nécessaire pour hydrogéner la moitié de la quantité de substance réductible.



FIGURE 1

# CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES DIFFÉRENTS TYPES DE CELLULE

## CELLULE 1

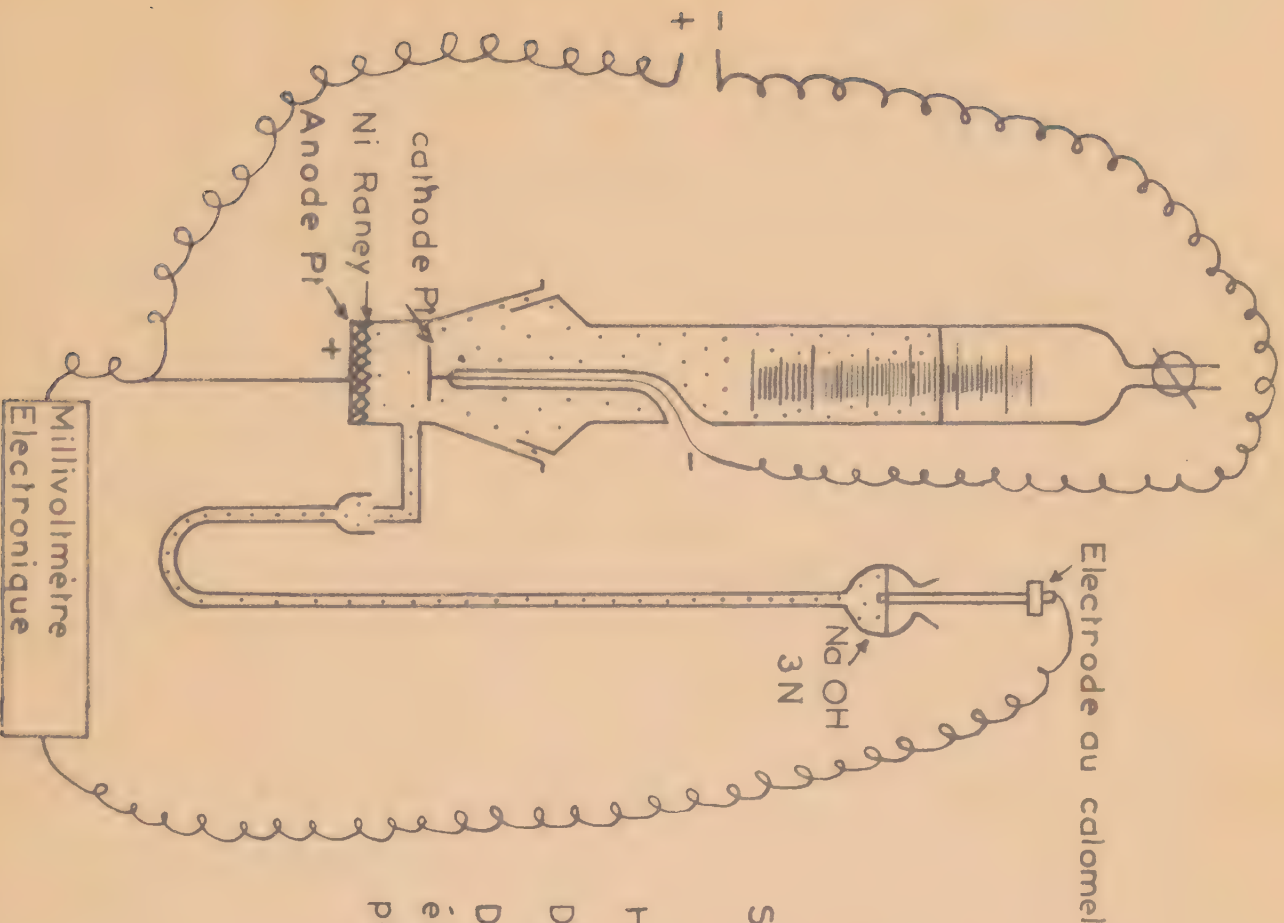
Rayon Anode Pt = 15 mm  
Cathode Pt = 12 mm

Surface Anode Pt = 7,1 cm<sup>2</sup>  
Cathode Pt = 4,5 cm<sup>2</sup>

Hauteur de la couche de Ni Raney = 5 mm

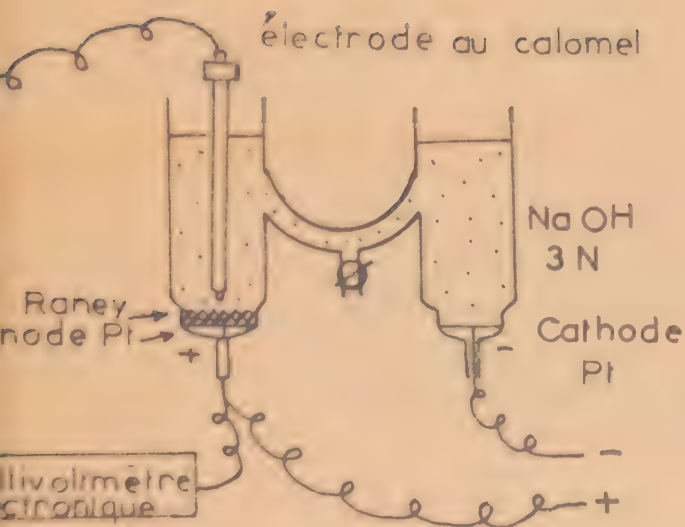
Distance entre Anode et Cathode = 38 mm

Distance approximative  
électrode au calomel = 65 cm  
poudre de nickel Raney





## CELLULE 2



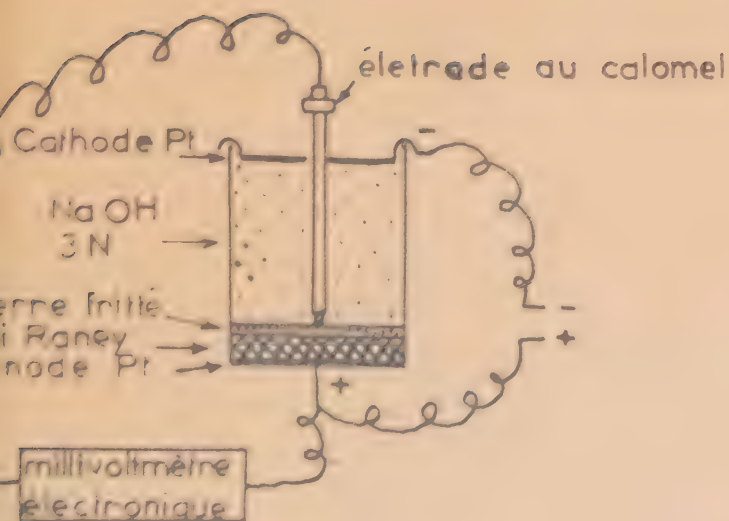
Rayon Anode Pt = 7,5 mm  
Cathode Pt = 7,5 mm

Surface Anode Pt = 1,8 cm<sup>2</sup>  
Cathode Pt = 1,8 cm<sup>2</sup>

Hauteur de la couche de Ni Raney = 1 cm

Distance entre l'électrode au calomel et la surface = 0,5 à 1 mm de la poudre

## CELLULE 3



Rayon Anode Pt = 15 mm  
Cathode Pt = 15 mm

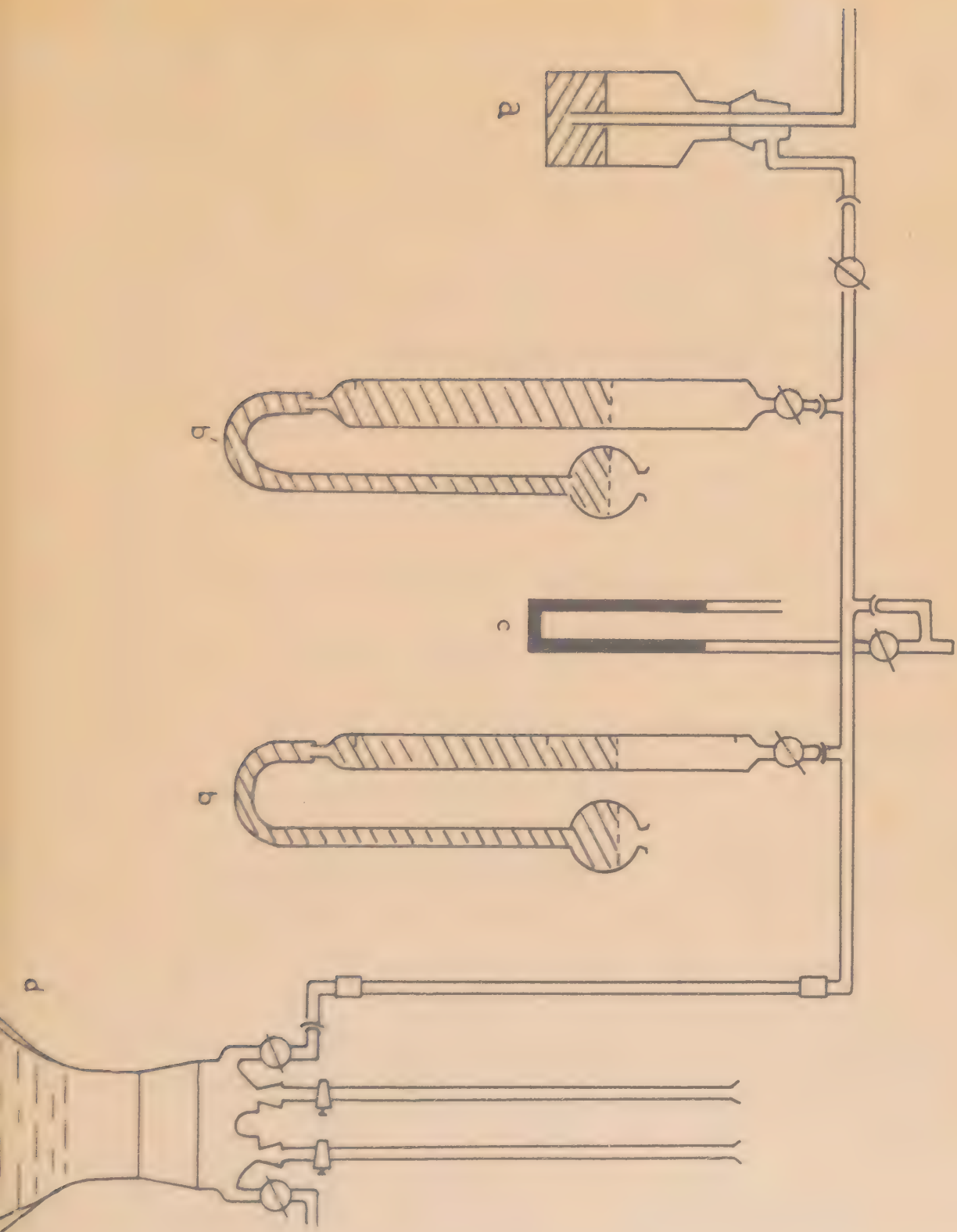
Surface Anode Pt = 7,1 cm<sup>2</sup>

Hauteur de la couche de Ni Raney = 2 mm

Épaisseur du verre fritté = 1-1,5 mm



FIGURE 2





Nous la comparerons à l'activité catalytique  $k$  donnée par le second appareil.

-Ce deuxième dispositif, plus précis, a été mis au point par KAGAN, BONNEMAY, MENARD et TRAMBOUZE(41) (figure 3). L'originalité de cet appareil est le suivant: l'hydrogène est produit dans une cellule d'électrolyse du type "à cloche", au fur et à mesure des besoins de la cellule d'hydrogénation. Les variations de l'intensité du courant d'électrolyse sont mesurées par un enregistreur électronique MECI, ce qui nous donne la variation de la consommation d'hydrogène en fonction du temps.

Si on pose :

$I$  : intensité du courant d'électrolyse en ampère

$a$  : nombre de moles d'hydrogène fixé par mole de réactif

$\frac{dV_{H_2}}{dt}$  : vitesse de production de l'hydrogène en  $\text{cm}^3 \text{ sec.}^{-1}$

$\frac{dx}{dt}$  : variation de concentration molaire du réactif en  $\text{mole litre}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$

$\frac{\Delta I}{\Delta t} = \lambda$  : variation de l'intensité  $I$  en ampères pendant le temps  $\Delta t$  en secondes

$F = I \text{ Faraday} = 96500 \text{ coulombs / équivalent}$

$l$  : volume en litre du solvant

$k''$  : vitesse spécifique de la réaction en  $\text{mole}^{1/2} \text{ litre}^{-1/2} \text{ sec.}^{-1}$

$k$  : activité catalytique en  $\text{mole}^{1/2} \text{ litre}^{-1/2} \text{ sec.}^{-1} \text{ g}^{-1}$

$$I = K \frac{dV_{H_2}}{dt} = K' \frac{dx}{dt} \quad (I)$$

Si A est le réactif consommant une seule molécule d'hydrogène,

B le produit d'hydrogénation ; la réaction est la suivante :



Deux cas peuvent se présenter :

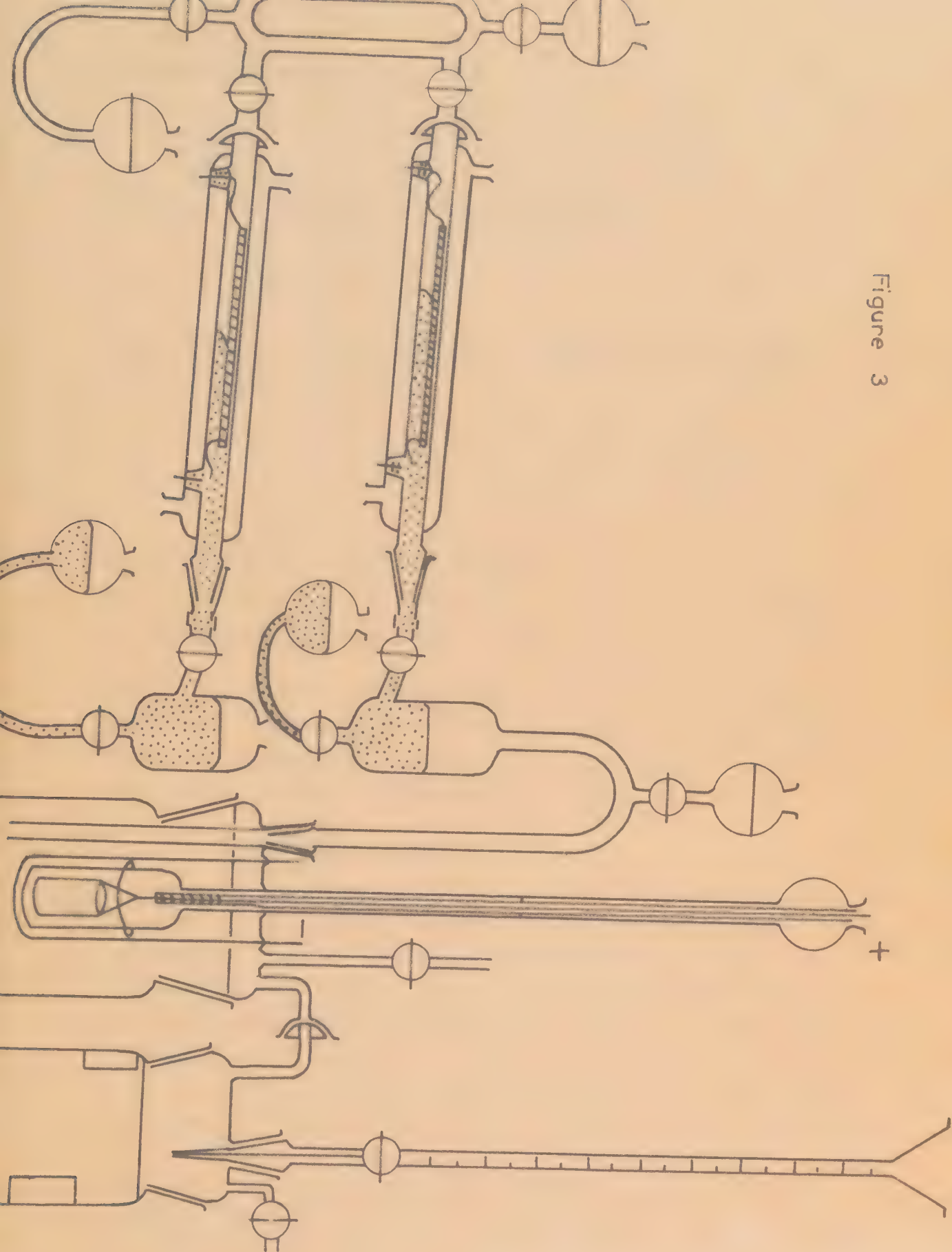
I° La cinétique de l'hydrogénation se traduit par une décroissance linéaire de l'intensité en fonction du temps;

$$I = - \lambda t \quad (2)$$

En reliant les relations (I) et (2) , MENARD et TRAMBOUZE montrent que



Figure 3





l'ordre de la réaction est  $I/2$  :

$$\frac{dx}{dt} = k'' (a - x)^{I/2} \quad k'' = \sqrt{\frac{\lambda}{F l}}$$

L'activité du catalyseur est alors donnée par :

$$k = \frac{k''}{m} = \frac{I}{m} \sqrt{\frac{\lambda}{F l}}$$

2° La cinétique de l'hydrogénation se manifeste par une intensité constante en fonction du temps :

$$I = \lambda \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{dt} = K'' \quad \text{avec} \quad K'' = \frac{\lambda}{2 F l}$$

-La différence entre ces deux dispositifs est la suivante :

le premier appareil d'hydrogénation nous donne la courbe  $v_{H_2} = f(t)$  ,

le deuxième la courbe  $K \frac{dv_{H_2}}{dt} = f(t)$  , c'est-à-dire la courbe

différentielle de la première à un coefficient près. Il est donc théoriquement possible de passer de l'une à l'autre. Mais l'imprécision du premier dispositif est grande; pour cette raison , le second a été celui que nous avons le plus fréquemment employé.

#### Marche d'une opération

Elle est identique pour les deux tests d'hydrogénation. Le catalyseur est lavé à l'eau distillée jusqu' à neutralité et transporté dans la cellule où on a auparavant versé 200 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et 2 cm<sup>3</sup> de soude N (pH 12). Nous utilisons une agitation magnétique pour disperser catalyseur et hydrogène dans la solution .Après avoir purgé l'appareil à l'hydrogène et mis en route l'agitation, nous observons, de la part du nickel Raney, une reprise d'hydrogène plus ou moins rapide suivant les cas. L'addition de l'acétone n'est réalisée qu'au bout de 16 heures d'agitation , les travaux de MENARD ayant montré, à ce moment là, un maximum d'activité du catalyseur activé.

Sauf dans quelques cas particuliers, la quantité d'acétone utilisée dans nos essais est de 2 cm<sup>3</sup> .



## CHAPITRE II

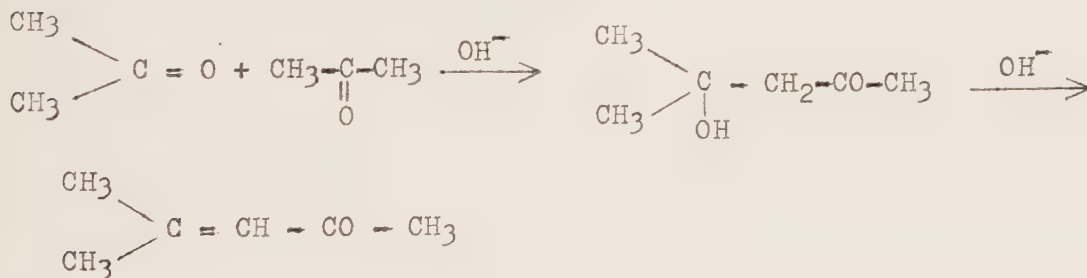
### ETUDE EXPERIMENTALE DU CATALYSEUR

#### ET DE LA REACTION CATALYTIQUE

Le réactif choisi dans toute cette étude est l'acétone. La réaction est simple :



Nous opérons à pH = 12 ; milieu favorisant le plus la chimisorption selon MENARD (39). Mais on pourrait penser que l'acétone donne en milieu alcalin du diacétone alcool puis de l'oxyde de mésityle selon les réactions :



Des analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse, au moyen d'un dispositif à ionisation de flamme, n'ont pas révélé l'existence de ces deux dernières substances. Nous pouvons donc admettre la production unique d'alcool isopropylique.

### I. RECHERCHE DE L'ORDRE DE LA REACTION

#### I° Ordre par rapport au temps

Cette recherche s'est effectuée sur l'appareil décrit par MENARD, en utilisant du catalyseur fraîchement préparé, non oxydé anodiquement. La pression d'hydrogène étant maintenue constante dans la cellule d'hydrogénation ; nous déterminons donc l'ordre par rapport à l'acétone.



La majorité de nos mesures cinétiques indiquent un ordre par rapport au temps égal à  $I/2$  ; quelques-unes un ordre zéro mais toujours au début d'une hydrogénation , cet ordre zéro reprenant la valeur  $I/2$  au bout d'un temps plus ou moins long. L'ordre zéro est sans doute dû à un recouvrement total de la surface catalytique . Il se maintient tant que les molécules de réactif restent en excès par rapport aux sites disponibles à la surface du nickel Raney.

La vitesse spécifique se mesurant en des unités entièrement différentes lorsque l'ordre varie, nous avons fixé expérimentalement le rapport masse de catalyseur / quantité d'accepteur à ne pas dépasser si l'on désire raisonner sur des réactions d'ordre  $I/2$  . Cet ordre demeure jusqu'à une addition d'environ  $6\text{cm}^3$  d'acétone diluée à  $200\text{cm}^3$  pour 0,600 g de nickel Raney. Si la quantité d'acétone ajoutée est plus importante , l'ordre nul prévaut .

L'ordre par rapport au temps pour l'acétone est donc  $n = I/2$

## 2°- Ordre initial (au temps zéro)

Puisque seul l'ordre initial ou ordre vrai rend compte de l'ensemble des phénomènes , il est intéressant de le déterminer. Il s'agit de faire plusieurs essais avec la même quantité de catalyseur mais différentes concentrations initiales  $c_0$  d'acétone . Il est alors facile d'obtenir la vitesse initiale  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$  .

En portant  $\log \left(\frac{dx}{dt}\right)_0$  en fonction de  $\log c_0$  , on a une droite dont

la pente est justement l'ordre initial .

Le tableau II donne le résultat de nos mesures :

masse de catalyseur :  $0,60 \pm 0,01$  g

densité acétone : 0,790

M acétone : 58,08 g

$k = 5,20 \cdot 10^{-5}$  mole <sup>$I/2$</sup>  litre <sup>$-I/2$</sup>  sec. <sup>$-I$</sup>  g <sup>$-I$</sup>



TABEAU II

| cm <sup>3</sup> acétone | c <sub>0</sub> en mole litre <sup>-1</sup> | log c <sub>0</sub> | $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ en mole<br>litre <sup>-1</sup> sec. <sup>-1</sup> | log $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ |
|-------------------------|--------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 0,5                     | 3,400 . 10 <sup>-2</sup>                   | -1,468             | 2,250 . 10 <sup>-4</sup>                                                         | -3,648                             |
| 2                       | 1,360 . 10 <sup>-1</sup>                   | -0,866             | 4,613 . 10 <sup>-4</sup>                                                         | -3,336                             |
| 3                       | 2,040 . 10 <sup>-1</sup>                   | -0,690             | 5,639 . 10 <sup>-4</sup>                                                         | -3,249                             |
| 6                       | 4,081 . 10 <sup>-1</sup>                   | -0,389             | 7,908 . 10 <sup>-4</sup>                                                         | -3,102                             |
| 8                       | 5,441 . 10 <sup>-1</sup>                   | -0,264             | 9,298 . 10 <sup>-4</sup>                                                         | -3,032                             |

Nous en déduisons  $n_0 = 0,51$  pratiquement égal à  $1/2$  (figure 4).  
 Un procédé plus simple consiste à diviser les valeurs de la vitesse mesurée au début de la réaction, donc  $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$  par les concentrations initiales  $c_0$  et de voir pour quelle puissance  $\alpha$  de  $c_0$  on a une constante.

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0}{c_0^\alpha} = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0'}{c_0'^\alpha} = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0''}{c_0''^\alpha} \quad \text{d'où par exemple}$$

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0'} = \left(\frac{c_0}{c_0'}\right)^\alpha$$

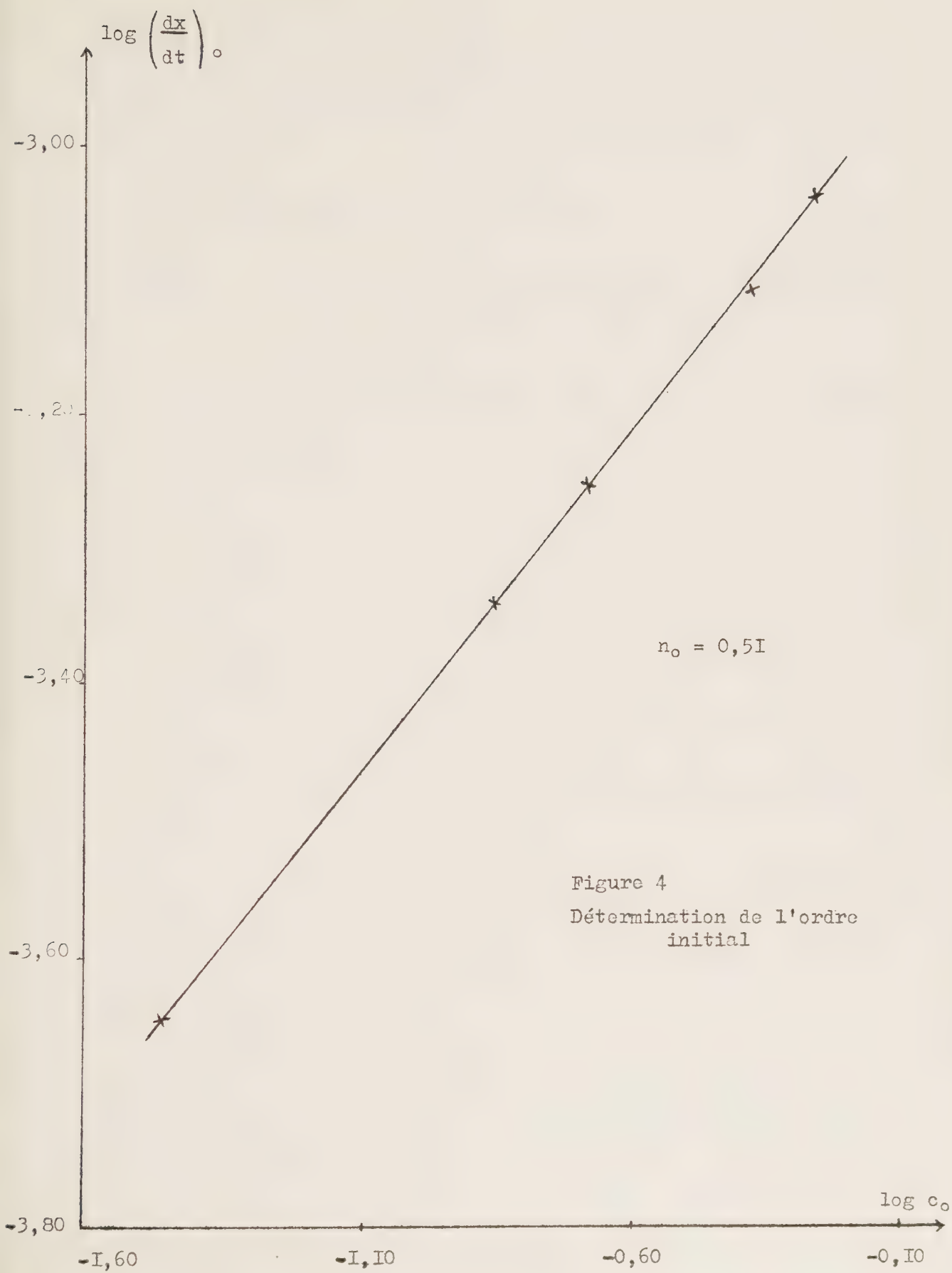
$$\begin{array}{ll} \text{Si } c_0 = 3,400 \cdot 10^{-2} & \left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = 2,250 \cdot 10^{-4} \\ c_0' = 1,360 \cdot 10^{-1} & \left(\frac{dx}{dt}\right)_0' = 4,613 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

$$\text{il vient : } 0,49 = (0,25)^\alpha \quad \text{soit } \alpha = 1/2$$

L'ordre initial par rapport à l'acétone est  $n_0 = 1/2$

CONCLUSION: l'ordre par rapport au temps étant égal à l'ordre au temps zéro, on a donc affaire à une réaction simple.







La réaction est complète: en effet, un volume moyen d'hydrogène de 610 cm<sup>3</sup> mesuré dans les conditions normales de température et de pression a été nécessaire pour réduire une quantité d'acétone égale à 2 cm<sup>3</sup>.

## II- ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION

L'énergie d'activation d'une réaction peut être calculée à partir de l'expression d'Arrhénius pour la vitesse spécifique:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

En portant log k en fonction de 1/T, nous devons obtenir une droite de pente:  $-\frac{E}{2,303 R}$ .

Les résultats sont rassemblés ci-dessous:

| T      | k                       |
|--------|-------------------------|
| 298° K | 4,75 . 10 <sup>-5</sup> |
| 303° K | 5,15 . 10 <sup>-5</sup> |
| 308° K | 5,70 . 10 <sup>-5</sup> |

Ce qui nous donne une énergie apparente d'activation de 3,4 Kcal/mole

## III- INFLUENCE DE LA MASSE DE CATALYSEUR SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE

Si nous opérons sur des masses m différentes de nickel Raney, traité anodiquement ou non traité, nous nous apercevons que les activités k ne sont pas identiques. La vitesse spécifique k" n'est donc pas proportionnelle à la masse de catalyseur. De plus, si m tend vers zéro, k tend vers l'infini, ce qui est vérifié par l'expérience. (tableau III).

Or expérimentalement il est difficile d'obtenir des poids égaux de nickel Raney, celui-ci ne pouvant être manipulé que sous liquide. De plus, la comparaison de deux catalyseurs exige de prendre des masses sensiblement équivalentes.



TABLEAU III

| Potentiel<br>d'électrode<br>en mV            | m en<br>gramme          | $k''$<br>$\text{mole}^{1/2} \text{ litre}^{-1/2} \text{ sec.}^{-1}$  | $k$<br>$\text{mole}^{1/2} \text{ litre}^{-1/2} \text{ sec.}^{-1} \text{ g}^{-1}$ |
|----------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| -1030<br>catalyseur non<br>traité            | 1,521<br>0,307<br>0,083 | $8,40 \cdot 10^{-5}$<br>$2,32 \cdot 10^{-5}$<br>$1,32 \cdot 10^{-5}$ | $5,52 \cdot 10^{-5}$<br>$7,56 \cdot 10^{-5}$<br>$15,90 \cdot 10^{-5}$            |
| -765<br>catalyseur<br>traité<br>anodiquement | 0,231<br>0,209<br>0,157 | $5,89 \cdot 10^{-5}$<br>$5,64 \cdot 10^{-5}$<br>$4,77 \cdot 10^{-5}$ | $25,5 \cdot 10^{-5}$<br>$27,0 \cdot 10^{-5}$<br>$30,4 \cdot 10^{-5}$             |

Il nous faut donc tracer la courbe donnant l'activité d'un catalyseur non traité en fonction du poids utilisé, si possible en trouver l'expression mathématique. Ainsi, nous comparerons aisément l'activité d'un poids donné de nickel traité à l'activité du même poids de nickel non traité.

Notre étude a porté sur deux catalyseurs non traités de préparation différente :

- Catalyseur I : nickel Raney utilisé de suite après sa préparation
  - Catalyseur II : nickel Raney utilisé deux ans après sa préparation
- Voici les résultats obtenus avec ces deux catalyseurs

TABLEAU IV  
CATALYSEUR I

| m en g                                                                            | 1,199 | 1,057 | 0,492 | 0,391 | 0,272 | 0,157 | 0,068 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $k'' \text{ mole}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \text{ s}^{-1} \times 10^5$              | 5,31  | 5,12  | 2,67  | 2,30  | 1,74  | 1,28  | 0,93  |
| $k \text{ mole}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 10^5$ | 4,43  | 4,84  | 5,43  | 5,88  | 6,40  | 8,15  | 13,68 |



CATALYSEUR II

|                                                                      |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m en g                                                               | 1,521 | 0,784 | 0,659 | 0,482 | 0,307 | 0,083 |
| $k'' \text{ mole}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \text{ s}^{-1} \times 10^5$ | 8,40  | 4,82  | 4,18  | 3,35  | 2,32  | 1,32  |
| $k'' \text{ mole}^{1/2} \text{ l}^{-1/2} \text{ s}^{-1} \times 10^5$ | 5,52  | 6,15  | 6,34  | 6,95  | 7,56  | 15,90 |

Ce qui nous donne les courbes de la figure 5.

La courbe représentant  $k'' = f(m)$  est sensiblement une droite , au moins jusqu'à un poids d'un gramme : les équations respectives des catalyseurs I et II sont :

$$\begin{aligned} k'' &= 4,17 m + 0,62 & \text{I} \\ k'' &= 5 m + 0,88 & \text{II} \end{aligned}$$

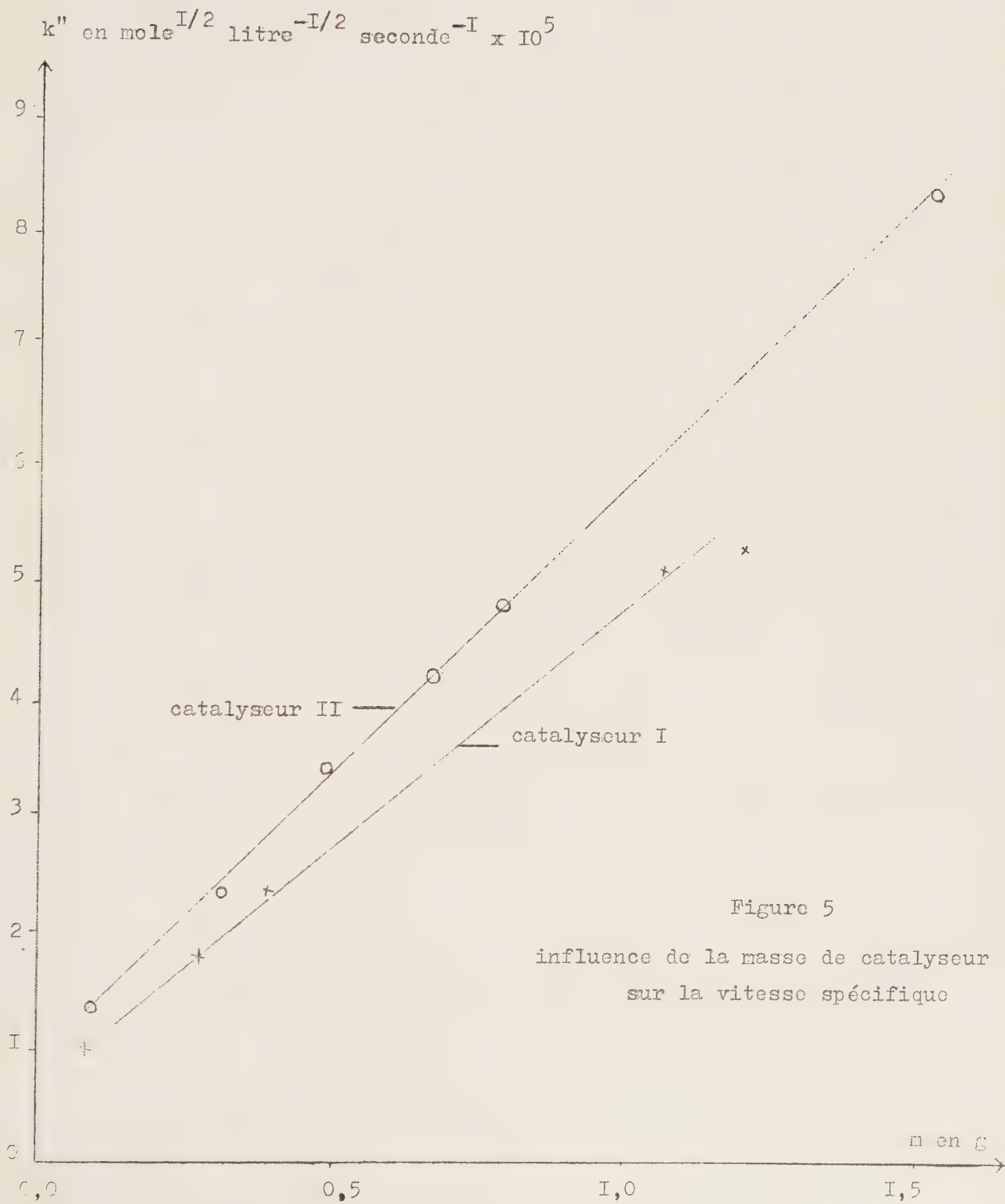
Il est alors évident que  $k = \frac{k''}{m}$  n'est pas une constante mais est représenté par une branche d'hyperbole (figure 6) .

Il semble étonnant que le catalyseur II soit plus actif, alors que le vieillissement est déjà considérable. Des analyses sont en cours pour tenter d'expliquer cette différence.

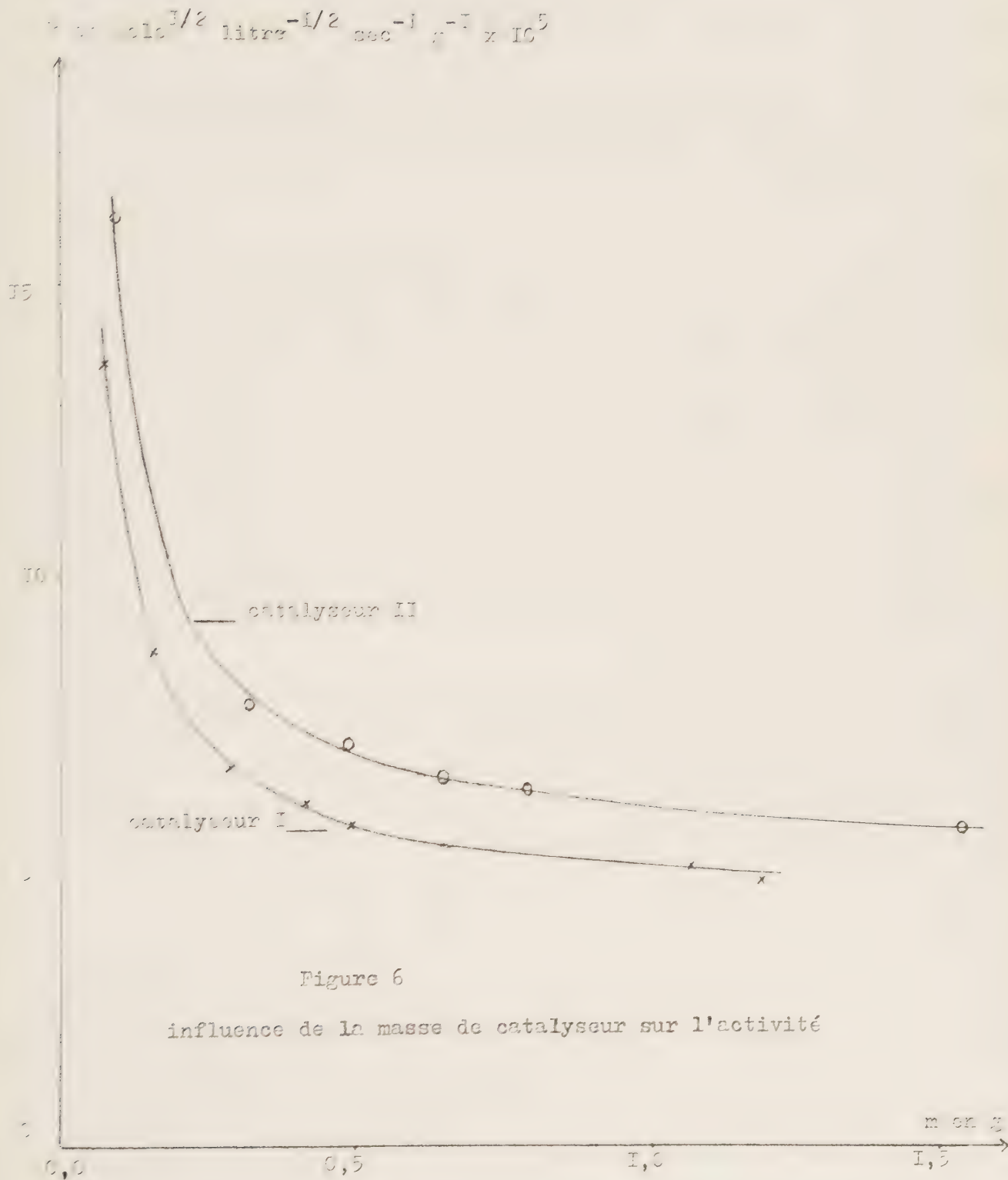
Notons , avec SASSOULAS (42), que l'activité d'un catalyseur dépend de ses conditions de préparation et que même des préparations apparemment identiques peuvent conduire à des résultats différents. Tout repose alors sur la composition plus ou moins uniforme de l'alliage de départ.

Il est peut-être possible, d'autre part, que le catalyseur conservé dans la soude ait subi un complément d'attaque, ce qui aurait libéré de nouveaux sites et augmenté ainsi son activité.











### CHAPITRE III

#### DETERMINATION POTENTIOMETRIQUE DU MAXIMUM D'ACTIVITE DU NICKEL RANEY TRAITE ANODIQUEMENT

##### I- ESSAIS A DENSITE DE COURANT CONSTANTE

Nos premiers essais furent réalisés avec la cellule I. Afin de mesurer le potentiel du nickel Raney par rapport à une électrode au calomel saturé, en fonction du temps, nous fixons et gardons constante l'intensité du courant dans le circuit. La courbe obtenue (figure 7) comprend trois parties :

Lorsqu'on établit le courant, le potentiel subit une chute brutale et uniforme, suivie d'une décroissance régulière, en valeur absolue, en fonction du temps. Enfin, juste avant le dégagement des bulles d'oxygène, nous obtenons une nouvelle chute du potentiel qui se stabilise alors.

La teneur en hydrogène varie de 120 à 200 cm<sup>3</sup>/g avec des densités de courant diverses. On la détermine, soit par mesure directe du gaz dans la burette de la cellule I, soit par le calcul. En effet, nous avons vérifié que le rendement faradique est voisin de 100%. Or l'intensité que nous fixons est liée au débit d'hydrogène par la loi de Faraday :

$$I = \frac{2 F}{V} \cdot \frac{dv}{dt} \quad \text{d'où} \quad v = \frac{I.V}{2 F} \cdot t$$

dans laquelle:

F est le Faraday et vaut 96500 coulombs/équivalent ,

V est le volume molaire de l'hydrogène à 0°C : 22.400 cm<sup>3</sup> ,

v est le volume dégagé en cm<sup>3</sup> au bout d'un temps t en sec.

La chute ohmique OA étant trop grande lors de la mise sous tension, nous pensons qu'il serait intéressant de rapprocher l'électrode au calomel de la poudre de nickel Raney.

C'est alors la cellule 3 que nous utilisons. Nous réduisons ainsi considérablement la portion OA, comme le montre le tableau V.



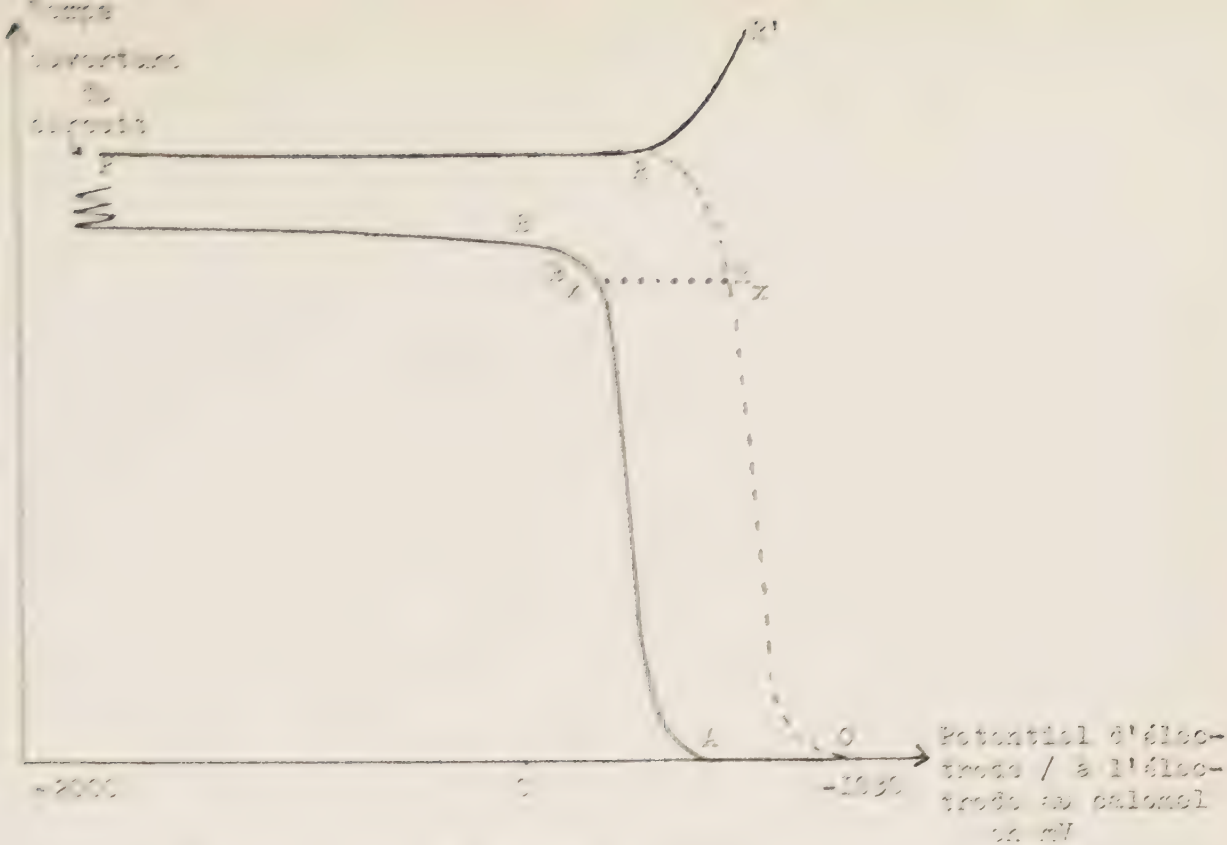


Figure 7- Courbe d'oxydation anodique

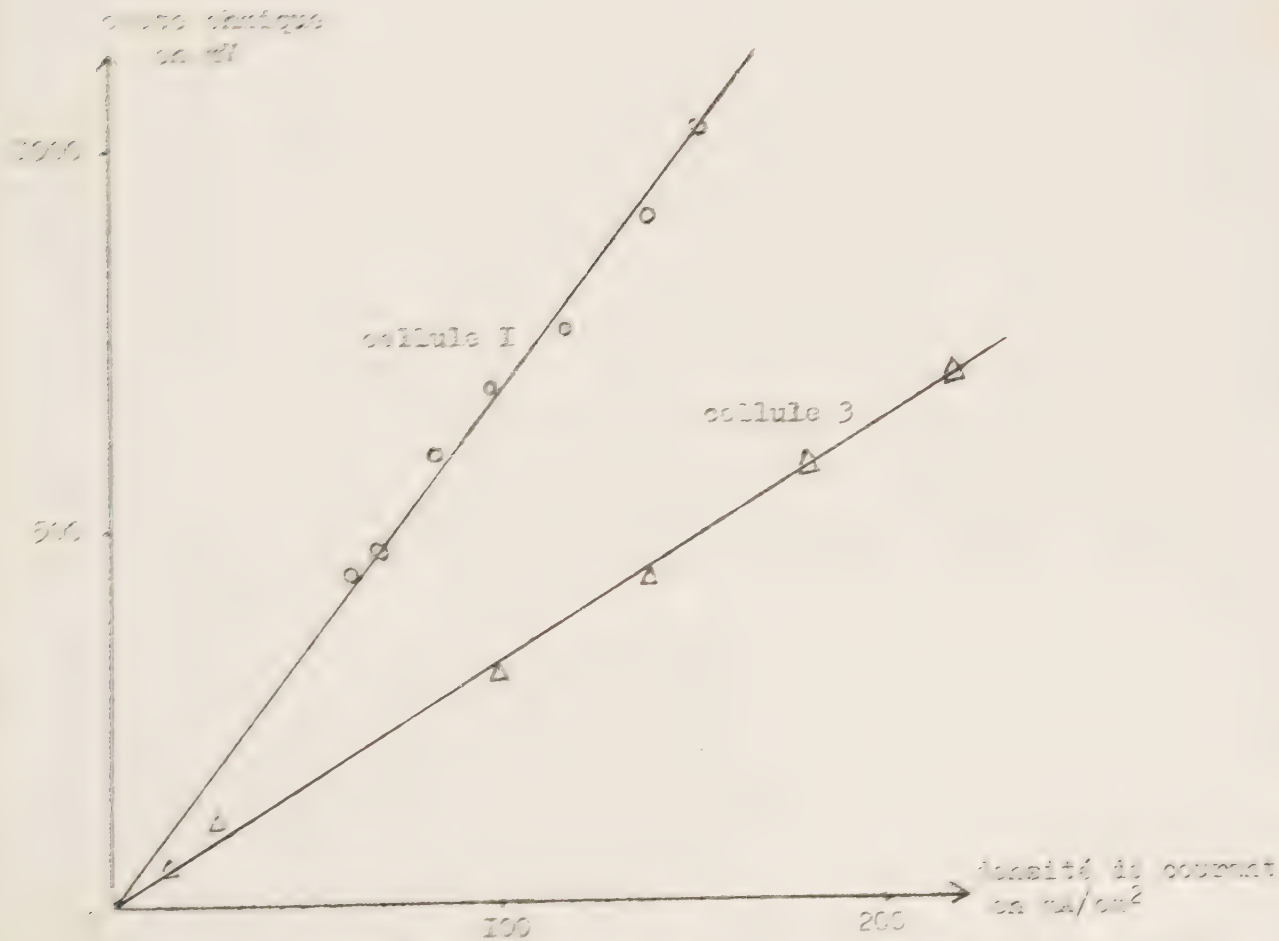


Figure 8- Influence de la densité de courant sur la densité anodique



TABEAU V

| Densité de<br>courant en<br>mA / cm <sup>2</sup> | <u>CELLULE 1</u>        |                         | <u>CELLULE 3</u>        |                         |
|--------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                                  | Point O<br>potentiel mV | Point A<br>potentiel mV | Point O<br>potentiel mV | Point A<br>potentiel mV |
| 211                                              |                         |                         | -975                    | -280                    |
| 163                                              |                         |                         | -975                    | -400                    |
| 155                                              | -1050                   | -30                     |                         |                         |
| 141                                              |                         |                         | -975                    | -540                    |
| 131                                              | -1050                   | -150                    |                         |                         |
| 121                                              | -1030                   | -210                    |                         |                         |
| 120                                              | -1050                   | -300                    |                         |                         |
| 101                                              |                         |                         | -975                    | -660                    |
| 99                                               | -1030                   | -360                    |                         |                         |
| 85                                               | -1035                   | -450                    |                         |                         |
| 70                                               | -1035                   | -570                    |                         |                         |
| 63                                               | -1035                   | -600                    |                         |                         |
| 28                                               |                         |                         | -975                    | -865                    |
| 11                                               |                         |                         | -980                    | -950                    |

De plus , la chute ohmique est sensiblement proportionnelle à la densité de courant (figure 8).

-La cellule 2 nous a donné les mêmes résultats que la cellule 3.

Prendre comme point de repère le potentiel de la poudre en circuit fermé est la source de nombreuses imprécisions. L'épaisseur de la couche de catalyseur, donc son poids, ainsi que la position de l'électrode de référence par rapport à la poudre et à l'enceinte de verre, interviennent et introduisent des variations importantes du potentiel de l'électrode.

Or, lorsqu'on ouvre le circuit électrique après le dégagement des bulles d'oxygène, on observe une remontée pratiquement instantanée (portion PR de la courbe, figure 7) puis très lente (portion RR') du potentiel. On supprime ainsi les phénomènes électriques perturbateurs, la remontée très lente du potentiel étant due ensuite à un équilibre superficiel très long à s'établir.

Aussi, nous prendrons comme point de repère la valeur du potentiel



après suppression des effets ohmiques. Le lieu de tous ces points au cours du traitement anodique nous est donné par la courbe en pointillé de la figure 7.

Pour déterminer l'activité maximale du catalyseur par cette méthode potentiométrique, nous nous sommes arrêtés à divers potentiels compris entre les points A et B de la courbe (figure 7). Par délimitations successives de cette zone d'activité, nous avons pu connaître les potentiels correspondants.

Nous avons utilisé, durant cette étude, la cellule 2 et employé les deux méthodes d'hydrogénation. Comme nous avons remarqué que les grandeurs  $k$ , activité donnée par la formule de MENARD mais correctement évaluée en prenant des poids égaux de catalyseur traité et non traité, et  $t_{I/2}$  temps de demi-réaction varient en sens inverse, nous transformons  $k$  en  $\frac{I}{k}$  ou nous prenons  $k''$  afin d'avoir deux grandeurs variant dans le même sens.

Les résultats sont résumés dans les tableaux VI et VII.

#### 1°- CATALYSEUR I

masse de nickel Rancy oxydé anodiquement :  $2,3 \pm 0,2$  g

densité de courant : 500 mA/cm<sup>2</sup>

potentiel de départ :  $-1020 \pm 5$  mV

TABEAU VI

| Potentiel<br>au pt R <sub>x</sub><br>en mV | $k'' \times 10^5$<br>molc I/2<br>sec <sup>-1</sup> l <sup>-1</sup> | $k \times 10^5$<br>molc I/2<br>sec <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> | $I/k \times 10^{-5}$ | $t_{I/2}$<br>en minutes | m<br>en g |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------|
| -935                                       | 2,26                                                               | 6,0                                                              | 0,17                 | 220                     | 0,377     |
| -915                                       | 2,18                                                               | 5,4                                                              | 0,19                 | 277                     | 0,403     |
| -895                                       | 3,94                                                               | 12,3                                                             | 0,08                 | 127                     | 0,320     |
| -865                                       | 3,39                                                               | 15,6                                                             | 0,06                 |                         | 0,217     |
| -860                                       | 3,90                                                               | 13                                                               | 0,08                 |                         | 0,300     |
| -855                                       | 4,42                                                               | 12                                                               | 0,08                 |                         | 0,368     |
| -850                                       | 4,51                                                               | 12                                                               | 0,08                 | 105                     | 0,376     |
| -820                                       | 1,80                                                               | 5                                                                | 0,20                 | 207                     | 0,360     |
| -750                                       | dégagement des premières bulles d'oxygène                          |                                                                  |                      |                         |           |



II°- CATALYSEUR II

masse de catalyseur oxydé anodiquement :  $2,9 \pm 0,2$  g

densité de courant : 500 mA/cm<sup>2</sup>

potentiel de départ :  $-1035 \pm 10$  mV

TABEAU VII

| Potentiel<br>au pt B <sub>x</sub><br>en mV | Potentiel<br>au pt R <sub>x</sub><br>en mV | $k'' \times 10^5$<br>mole <sup>I/2</sup> l <sup>-I/2</sup><br>sec <sup>-I</sup> | $k \times 10^5$<br>mole <sup>I/2</sup> l <sup>-I/2</sup><br>sec <sup>-I</sup> g <sup>-I</sup> | $\frac{I}{k} \times 10^{-5}$ | m<br>en<br>g |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------|
| -450                                       | -810                                       | 7,44                                                                            | 16,2                                                                                          | 0,062                        | 0,459        |
| -420                                       | -805                                       | 5,75                                                                            | 18,6                                                                                          | 0,054                        | 0,309        |
| -415                                       | -800                                       | 6,00                                                                            | 22,4                                                                                          | 0,045                        | 0,268        |
| -410                                       | -765 $\pm$ 15                              | 4,77                                                                            | 30,4                                                                                          | 0,033                        | 0,157        |
|                                            |                                            | 5,64                                                                            | 27,0                                                                                          | 0,037                        | 0,209        |
|                                            |                                            | 5,89                                                                            | 25,5                                                                                          | 0,039                        | 0,231        |
| -350                                       | -740                                       | 3,51                                                                            | 12,3                                                                                          | 0,081                        | 0,285        |

En se rapportant dans chaque cas aux courbes donnant l'activité k en fonction de m, nous pouvons en déduire l'augmentation d'activité du catalyseur oxydé anodiquement par rapport au même non traité.

I° CATALYSEUR I

TABEAU VIII

| Potentiel au<br>pt R <sub>x</sub> en mV | $k \times 10^5$ en<br>mole <sup>I/2</sup> l <sup>-I/2</sup><br>sec <sup>-I</sup> g <sup>-I</sup> | $k \times 10^5$ en<br>mole <sup>I/2</sup> l <sup>-I/2</sup><br>sec <sup>-I</sup> g <sup>-I</sup> | Coefficient<br>d'augmentation<br>d'activité |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| NICKEL RANEY                            | TRAITE                                                                                           | NON TRAITE                                                                                       |                                             |
| -935                                    | 6,0                                                                                              | 5,78                                                                                             | 1,0                                         |
| -895                                    | 12,3                                                                                             | 6,1                                                                                              | 2,0                                         |
| -865                                    | 15,6                                                                                             | 7,05                                                                                             | 2,2                                         |
| -860                                    | 13,0                                                                                             | 6,23                                                                                             | 2,1                                         |
| -855                                    | 12,0                                                                                             | 5,82                                                                                             | 2,1                                         |
| -850                                    | 12,0                                                                                             | 5,77                                                                                             | 2,1                                         |
| -820                                    | 5,0                                                                                              | 5,89                                                                                             | < 1                                         |



II° CATALYSEUR II

TABLEAU IX

| Potentiel au<br>pt $R_x$ en mV<br>NICKEL RANEY | $k \times 10^5$ en mole <sup>1/2</sup><br>$l^{-1/2}$ sec <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup><br>TRAITE | $k \times 10^5$ en mole <sup>1/2</sup><br>$l^{-1/2}$ sec <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup><br>NON TRAITE | Coefficient<br>d'augmentation<br>d'activité |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| -810                                           | 16,2                                                                                             | 6,91                                                                                                 | 2,3                                         |
| -805                                           | 18,6                                                                                             | 7,83                                                                                                 | 2,4                                         |
| -800                                           | 22,4                                                                                             | 8,28                                                                                                 | 2,7                                         |
| -765 $\pm 15$                                  | 30,4                                                                                             | 10,7                                                                                                 | 2,8                                         |
|                                                | 27,0                                                                                             | 9,19                                                                                                 | 2,9 2,9                                     |
|                                                | 25,5                                                                                             | 8,83                                                                                                 | 2,9                                         |
| -740                                           | 12,3                                                                                             | 8,07                                                                                                 | 1,5                                         |

Nous pouvons faire plusieurs remarques :

a) Malgré le petit nombre d'essais réalisés à l'aide de l'appareil dérivé de celui de TOWERS , les deux modes d'évaluation de l'activité catalytique sont sensiblement comparables , ainsi que le montre le tableau X.

TABLEAU X

| CATALYSEUR I potentiel au<br>point $R_x$ en mV | $\frac{I}{k} \times 10^{-5}$ | t I/2 en<br>minutes | m en<br>g |
|------------------------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------|
| -935                                           | 0,17                         | 220                 | 0,377     |
| -850                                           | 0,08                         | 105                 | 0,376     |
| Coefficient d'augmentation<br>de l'activité :  | 2,1                          | 2,1                 |           |

b) Le rapport des activités des catalyseurs oxydé anodiquement et non traité est pratiquement le même, quelle que soit la date de préparation du nickel Raney .Le catalyseur traité est environ 2,5 fois plus actif que le non traité.

c) La zone maximale d'activité est environ de même largeur pour les deux catalyseurs I et II, et nous pouvons la fixer à une quarantaine de mV.



## II- ESSAIS A DIFFERENTES DENSITES DE COURANT

### Influence sur l'activité

Si la densité de courant baisse , la zone maximale d'activité se déplace vers les potentiels les plus négatifs. Il faut alors aller de moins en moins loin au point de vue traitement anodique. On oxyde sans doute beaucoup plus facilement l'hydrogène fixé dans les pores les plus petits du catalyseur. Voici quelques résultats fournis par le catalyseur I :

TABLEAU XI

| Poids de cata-<br>lyseur oxydé<br>anodiquement<br>en g | densité<br>de courant<br>mA/cm <sup>2</sup> | Potentiel en<br>circuit ouvert<br>en mV<br>en O en R <sub>X</sub> | Poids de<br>catalyseur<br>testé en g | k    | t <sub>I/2</sub><br>minutes |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|-----------------------------|
| I,60                                                   | 83                                          | -1015 -790                                                        | 0,327                                | 12,7 | 78                          |
| I,67                                                   | 56                                          | -1015 -790                                                        | 0,336                                | 0    | ∞                           |

Ils nous montrent que pour un même potentiel, une diminution de la densité de courant entraîne une perte d'activité très grande du catalyseur.

Il ne semble pas , d'autre part, qu'il y ait augmentation d'activité avec différentes densités de courant.

Les valeurs du potentiel données ci-dessus diffèrent de celles des tableaux VI et VII , car les quantités de nickel Raney traité électrochimiquement sont différentes dans les trois cas. De ce fait, les prises d'essai utilisées pour les tests d'hydrogénation ne contiendront pas les mêmes quantités d'hydrogène.



# CHAPITRE IV

## PROPRIETES DU NICKEL RANEY ACTIVE

### I- TENEUR EN HYDROGENE DU CATALYSEUR

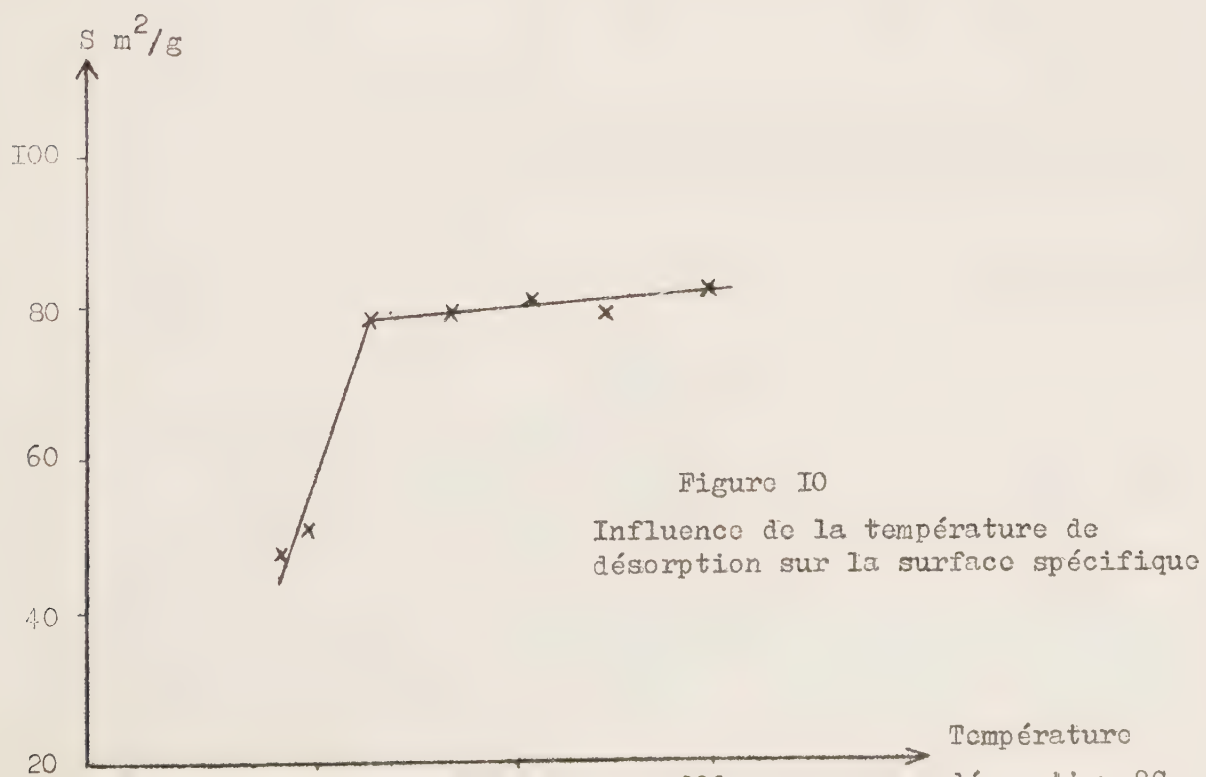
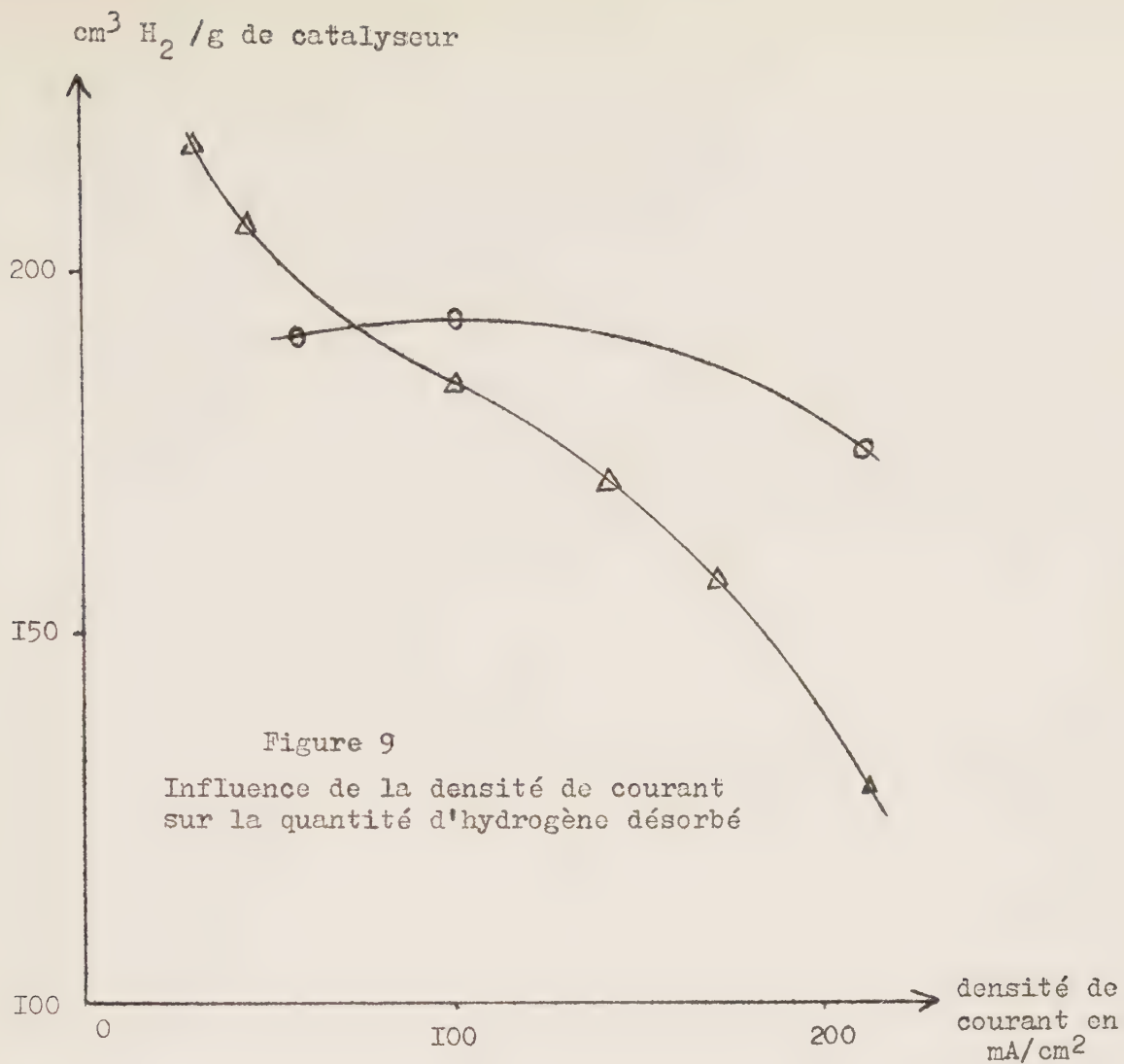
Les mesures ont été effectuées dans la cellule 3 avec les deux catalyseurs non traités. L'hydrogène contenu dans le nickel Raney est désorbé par oxydation anodique et son volume est calculé en appliquant la loi de Faraday, le dégagement des bulles d'oxygène à l'anode de la cellule d'électrolyse indiquant la fin de l'essai. Voici les résultats trouvés:

TABEAU XII

| densité de courant<br>en mA/cm <sup>2</sup> | CATALYSEUR I<br>Volume d'hydrogène<br>en cm <sup>3</sup> /g | CATALYSEUR II<br>Volume d'hydrogène<br>en cm <sup>3</sup> /g |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 28                                          | 216                                                         |                                                              |
| 42                                          | 205                                                         |                                                              |
| 56                                          |                                                             | 190                                                          |
| 99                                          | 184                                                         | 192                                                          |
| 141                                         | 172                                                         |                                                              |
| 169                                         | 157                                                         |                                                              |
| 211                                         | 130                                                         | 175                                                          |
|                                             | $m = 2,80 \pm 0,10 \text{ g}$                               | $m = 3,07 \pm 0,04 \text{ g}$                                |

Pour le catalyseur I, plus la densité de courant est faible, plus la quantité d'hydrogène extrait est grande (figure 9). Il semble donc bien qu'il y ait deux sortes d'hydrogène en accord avec les données de MOREAU (25): un hydrogène superficiel qui part facilement et celui qui se trouve à l'intérieur des pores qu'une action trop brutale n'arrive pas à chasser; on peut supposer alors que la surface est







entièrement occupée par les molécules d'oxygène avant que tout l'hydrogène n'ait pu être éliminé. Le tableau XII semble nous indiquer que presque tout l'hydrogène est superficiel pour le catalyseur II. Une très petite quantité seulement semble retenue dans les pores les plus profonds du nickel Raney. En effet, l'influence de la densité de courant sur le volume désorbé est minime.

Notons enfin que même avec une densité de courant très faible ( $5,6 \text{ mA/cm}^2$ ) la branche RR' de la courbe de la figure 7 demeure, semblant montrer qu'il reste encore un certain volume, très peu important du reste, d'hydrogène dans le catalyseur.

## II- SURFACE SPECIFIQUE

### 1° Techniques expérimentales

Nous avons employé la méthode B.E.T. (43) par adsorption d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide. Une cellule spéciale permet de faire le vide soit par le haut, soit par le bas, ce qui facilite les manipulations lorsque nous avons des poudres très légères risquant de se répandre dans tout le volume de l'appareil. Un thermocouple chromel-alumel peut être introduit à l'intérieur de la poudre permettant un repérage précis de la température du catalyseur. Enfin un dispositif de pompage et de récupération des gaz, mis au point par PUDDINGTON (44) est utilisé pour les études de désorption.

### 2° Résultats obtenus

Les conditions de désorption ayant une importance primordiale sur la valeur de la surface, il importe de bien les préciser pour chaque essai.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs I et II non traités nous ont donné les résultats suivants.

TABEAU XIII

|               | Séchage | Traitement thermique<br>durée | vide            | T° C | Surface<br>spécifique     |
|---------------|---------|-------------------------------|-----------------|------|---------------------------|
| CATALYSEUR I  | Th 30mn | 5h                            | $10^{-3}$ mm Hg | 100  | $63 \text{ m}^2/\text{g}$ |
| CATALYSEUR II | Th 30mn | 5h                            | $10^{-3}$ mm Hg | 100  | $69 \text{ m}^2/\text{g}$ |

La surface spécifique du catalyseur II est légèrement plus grande



que celle du catalyseur I, ce qui pourrait justifier l'accroissement d'activité du nickel Raney II.

Pour montrer le rôle de la température de désorption et du traitement anodique sur le nickel Raney traité, nous avons réalisé les expériences suivantes.

-Nous avons, d'abord, oxydé anodiquement le catalyseur II en nous arrêtant au potentiel donnant le maximum d'activité soit  $-765 \pm 15\text{mV}$ . Nous l'avons ensuite désorbé thermiquement à différentes températures et nous avons mesuré la surface spécifique correspondante. Ce qui nous a donné les résultats suivants:

TABLEAU XIV  
densité de courant:  $500 \text{ mA/cm}^2$

| Température de désorption en °C | Surface spécifique apparente en $\text{m}^2/\text{g}$ |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 89                              | 48                                                    |
| 96                              | 51                                                    |
| 112                             | 78,9                                                  |
| 133                             | 79,2                                                  |
| 154                             | 81                                                    |
| 175                             | 78                                                    |
| 200                             | 82                                                    |

L'eau formée par oxydation anodique de l'hydrogène part donc régulièrement jusqu'à une température de  $112^\circ\text{C}$ , où nous atteignons un palier. L'eau agit donc bien comme un poison puisque la surface croît avec la température (figure 10).

-Dans une seconde expérience, nous avons fixé la température de désorption et nous nous sommes arrêtés à différentes étapes du traitement anodique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

| densité de courant en $\text{mA/cm}^2$ | Séchage | Traitement thermique |           | Potentiel au p.t. $\text{E}_p$ en mV | $^\circ\text{C}$ | Surface spécifique apparente en $\text{m}^2/\text{g}$ |
|----------------------------------------|---------|----------------------|-----------|--------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------|
|                                        |         | durée                | vide      |                                      |                  |                                                       |
| 500                                    | Th 30mn | 5h                   | $10^{-3}$ | -845                                 | 90               | 72                                                    |
| 500                                    | Th 30mn | 5h                   | $10^{-3}$ | -765                                 | 90               | 48                                                    |
| 500                                    | Th 30mn | 5h                   | $10^{-3}$ | -570                                 | 90               | 12                                                    |



Nous constatons que pour une même température de désorption, plus nous poussons le traitement anodique, plus nous formons de l'eau chinisorbée et plus nous avons une surface spécifique petite.

Ce qui confirme le rôle de poison joué par l'eau.

-Enfin, il nous a semblé que le temps était un facteur aussi important que la température dans la désorption du nickel Raney oxydé anodiquement. Ainsi, si nous désorbons pendant 27h 20mn au lieu de 5h à une température de 69°C, la surface obtenue est de 75 m<sup>2</sup>/g, alors qu'elle est inférieure à 46 m<sup>2</sup>/g au bout de 5h.

De même quelques expériences faites à la thermobalance Sartorius nous ont montré qu'à la température de 65°C la quantité d'eau éliminée pendant 30h équivalait à celle chassée pendant 4h à 143°C.

### III- AMALGAMATION DU NICKEL RANEY

L'amalgamation du nickel Raney non traité est facilement réalisable, que le catalyseur soit dans l'eau ou séché à l'acétone: le nickel Raney s'amalgame très bien avec dégagement d'hydrogène et coloration noire de l'amalgame.

En contre, avec le nickel Raney oxydé anodiquement, pas d'amalgamation avec le mercure, ce qui vérifie le rôle important de l'hydrogène dans cette action.



## CONCLUSION

L'étude du nickel Raney nous a conduit à mettre au point une technique expérimentale permettant de déterminer par une méthode électrochimique, à quel potentiel d'électrode il fallait arrêter le traitement d'oxydation anodique pour que le catalyseur ait son maximum d'activité.

Deux dispositifs expérimentaux, entièrement différents par leur conception et leur précision, furent utilisés pour tester l'activité catalytique. Les résultats obtenus sont semblables et nous sommes arrivés à cette conclusion que le nickel oxydé anodiquement est environ 2,5 fois plus actif que le non traité. Cette augmentation d'activité est moins grande que celle indiquée par MENARD (39) qui compare les activités de poids différents de nickel Raney. La proportionnalité entre l'activité et la masse catalytique n'existant pas, nous avons dû rechercher l'expression mathématique reliant ces deux facteurs, ce qui nous a permis de faire des comparaisons avec des poids égaux de catalyseur.

Nous avons vérifié ensuite l'ordre  $I/2$  de la réaction d'hydrogénation de l'acetone, l'ordre nul n'étant dû qu'à un excès temporaire de réactif par rapport au catalyseur. L'énergie d'activation est très faible; mais le nickel Raney est un catalyseur très actif; aussi ne semble-t-il pas que cette valeur peu importante soit caractéristique d'une réaction de diffusion.

Les études de texture du nickel ont montré que la teneur en hydrogène dépend essentiellement des conditions de sa détermination. Elle varie de 130 à 200  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Ces mesures ont montré que le vieillissement d'un catalyseur a pour effet de déplacer



l'hydrogène du fond des pores vers la surface. Le rôle de l'eau chimisorbée comme poison a été démontré par la diminution de la surface spécifique apparente au cours du traitement anodique.

Il serait intéressant d'étendre l'étude du nickel Raney à l'hydrogénation d'autres fonctions de la chimie organique , aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse , et en particulier de voir si l'augmentation d'activité constatée dans notre travail se maintient dans d'autres conditions expérimentales .

---



BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. SABATIER et J.B. SENDERENS, Ann. chim. phys. (8), 4, 319 (1905).
- (2) M. RANEY, U. S. Patent, 1,563,787 (Dec. I, 1925).
- (3) M. RANEY, U. S. Patent, 1,628,191 (May, 1927).
- (4) M. RANEY, U. S. Patent, 1,915,473 (June, 1933).
- (5) German Patent, 408,811 (Apr. 1923).
- (6) British Patent, 282,112 (Dec. 1927).
- (7) Russian Patent, 38, 127 (1933).
- (8) H. ADKINS et L.W. COVERT, J. Am. Chem. Soc., 54, 4116 (1932).
- (9) R. MOZINGO, Org. Syntheses, 21, 15 (1941).
- (10) H. ADKINS et A. A. PAVLIC, J. Am. Chem. Soc., 68, 1471 (1946).  
J. Am. Chem. Soc., 69, 3039 (1947).
- (11) H. ADKINS et H. R. BILLICA, J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).
- (12) J. N. PATTISON et E. F. DEGERING, J. Am. Chem. Soc., 72, 5756, (1950).
- (13) R. PAUL, Bull. Soc. Chim. France, 208 (1946).
- (14) Z. CSÜROS, J. PETRO et J. HEISZMANN, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 17, n°3, 309 (1958).
- (15) Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Brevet Français N° 1.213.191, 19 Novembre 1958.
- (16) I. J. BOUGAULT, E. CATTELAINE et P. C. CHABRIER, Bull. Soc. Chim. France, 5, 1699 (1938).
- (17) L. R. FREIDLIN et N. I. ZIMINOVA, Doklady Akad. Nauk., 74, 955 (1950).
- (18) D. B. SOKOLSKII et BEZVERKHOVA, Doklady Akad. Nauk., 94, 493 (1954).
- (19) Z. CSÜROS, Zs. DUSZA et J. PETRO, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 30, n°4, 461. (1962).
- (20) M. RANEY, Ind. Eng. Chem., 32, 1199 (1940).
- (21) R. MOZINGO, J. Am. Chem. Soc., 65, 1013 (1943).
- (22) H. A. SMITH, A. J. CHADWELL et S. S. KIRSLIS, J. Phys. Chem. 59, 820 (1955).
- (23) R. J. KOKES et P. H. EMMETT, J. Am. Chem. Soc., 81, 5032 (1959).



- (24) C. VANDAEL, Ind. Chim. Belge, 17,581 (1952).
- (25) A. MOREAU, Thèse Nancy (1959).
- (26) H. KAGAN, Thèse Paris (1962).
- (27) P. MARS, J. J. F. SCHOLTEN et P. ZWIETERING, Actes du 2<sup>ème</sup> Congrès International de Catalyse, Paris, P.1245 (1960).
- (28) K. TARAMA, T. KUBOMATSU et K. KISHIDA, J. Chem. Soc. Jap. pure Chem. Sect., 82,n°12,1633 (1961).
- (29) J. MENARD, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, Bull. Soc. Chim. France, 401 (1963).
- (30) J. AUBRY, Thèse Grenoble (1941).
- (31) M. PILKUHN et A. WINSEL, Z. Elektrotech., Ber. Bunsengesellsch. phys.-chim., Dtsch., 63,n°9-10,1056 (1959).
- (32) D. B. SOKOLSKII et V. P. CHMONINA, Actes du 2<sup>ème</sup> Congrès International de Catalyse, 2, Paris, P.2733 (1961).
- (33) W. FORKER, Z. Phys. Chem., Leipzig, 212,n°1-2,87-93 (1959).
- (34) P. BOUTRY, O. BLOCH, J. C. BALACEANU, C. R. Acad. Sci. Fr., 254,n°14,2583-5 (1962).
- (35) R. J. KOKES et P. H. EMMETT, J. Am. Chem. Soc., 82,4497 (1960).
- (36) K. TAYA, H. MASAKI et T. YAMANAKA, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. Jap., 55,n°2,100-4 (1961).
- (37) Z. CSÜROS et J. PETRO, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar., 29,n°3, 321-49 (1961).
- (38) TOUPITSIN et TBERBOBSKI, Zh. Fiz. Kh. S.S.S.R., 32,n°2,349-54 (1958).
- (39) J. MENARD, Thèse Lyon (1962).
- (40) J. W. TOWERS, "A course in modern techniques of organic Chemistry, P.87 (1955).
- (41) H. KAGAN, M. BONNEMAY, J. M. MENARD et Y. TRAMBOUZE, Bull. Soc. Chim., 931 (1961).
- (42) R. SASSOULAS, Thèse Lyon (1963).
- (43) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. J. TELLER, J. Am. Chem. Soc., 60,309 (1938).
- (44) I. E. PUDDINGTON, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16,592 (1944).



## TABLE DES MATIERES

|                                                                                                                   | Page |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <u>INTRODUCTION</u>                                                                                               |      |
| I- Préparation du nickel Raney .....                                                                              | I    |
| II- Teneur en hydrogène du nickel Raney, méthode de détermination et nature de la liaison hydrogène-métal .....   | 2    |
| III- Le nickel Raney en tant qu'électrode à hydrogène .....                                                       | 3    |
| IV- Teneur en hydrogène et activité catalytique .....                                                             | 4    |
| V- Amalgamation du nickel Raney .....                                                                             | 5    |
| <br><u>CHAPITRE I - PREPARATION, METHODE D'ACTIVATION ET TESTS D'ACTIVITE DU NICKEL RANEY</u>                     |      |
| I- Préparation du catalyseur .....                                                                                | 6    |
| II- Méthode d'activation .....                                                                                    | 7    |
| III- Tests d'activité .....                                                                                       | 7    |
| <br><u>CHAPITRE II - ETUDE EXPERIMENTALE DU CATALYSEUR ET DE LA REACTION CATALYTIQUE</u>                          |      |
| I- Recherche de l'ordre de la réaction:                                                                           |      |
| 1°) ordre par rapport au temps .....                                                                              | IO   |
| 2°) ordre initial .....                                                                                           | II   |
| II- Energie d'activation de la réaction .....                                                                     | I3   |
| III- Influence de la masse de catalyseur sur l'activité catalytique .....                                         | I3   |
| <br><u>CHAPITRE III- DETERMINATION POTENTIOMETRIQUE DU MAXIMUM D'ACTIVITE DU NICKEL RANEY TRAITE ANODIQUEMENT</u> |      |
| I- Essais à densité de courant constante .....                                                                    | I6   |
| II- Essais à différentes densités de courant :                                                                    |      |
| Influence sur l'activité .....                                                                                    | 2I   |



#### CHAPITRE IV- PROPRIETES DU NICKEL RANEY ACTIVE

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| I- Teneur en hydrogène du catalyseur ..... | 22 |
| II- Surface spécifique :                   |    |
| 1°) techniques expérimentales .....        | 23 |
| 2°) résultats obtenus .....                | 23 |
| III- Amalgamation du nickel Raney .....    | 25 |
| <u>CONCLUSION</u> .....                    | 26 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....                 | 28 |

-----



Vu :

Les Membres du Jury ,

MM. M. PRETTE

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le -3 JUIL. 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS





